

# Die Handhabung der Kramers-Kronig-Transformation zur Bestimmung des Phasenwinkels bei der optischen Reflexion

Keßler, Franz Rudolf

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 49, 1998,  
S.181-249



J. Cramer Verlag, Braunschweig

# Die Handhabung der Kramers-Kronig-Transformation zur Bestimmung des Phasenwinkels bei der optischen Reflexion

von **Franz Rudolf Keßler**, Düren\*

(Eingegangen am 03.08.1999)

## Gliederung

Kurzfassung .....	182
I Einleitung .....	182
II Die Kramers-Kronig-Transformation (KKT) .....	186
III Die Übertragung der KKT auf den Reflexionsfaktor .....	187
IV Handhabung der KKT .....	191
1. Numerische Problemfälle .....	
a) Nullstelle des Nenners im Integranden .....	191
b) Numerische Rundungsfehler .....	193
2. Meßtechnische Problemfälle .....	194
3. Aufteilung des bestimmten Integrals .....	196
a) Teilintegral I(1) für den niederfrequenten Bereich .....	197
b) Teilintegral I(2) für den Meßbereich von $R(\omega)$ .....	199
c) Teilintegral I(3) für den höherfrequenten Bereich .....	199
4. Subtraktive KKT .....	205
5. Ersatz von Teilintegralen durch Mittelwerte .....	206
V Anwendung der KKT im konkreten Fall .....	208
1. Klassischer Oszillator als Modellfall .....	208
2. Silizium .....	213
3. Farbstoffkristall $\text{BDH}^+$ - Hexafluorophosphat ( $\text{PF}_6^-$ ) .....	225
VI Zusammenfassung .....	239
VII Literaturverzeichnis .....	241
Anhang .....	248

---

\* Univ.Prof. em. Dr. F. R. Keßler, TU-Braunschweig, Inst. f. Halbleiterphysik und Optik  
Privatanschrift: Am Krausberg 12, D-52351 Düren

## Kurzfassung

Nach einer kurzen Darstellung zur mathematischen Ableitung der Kramers-Kronig-Transformation (KKT) in ihrer Anwendung auf „geeignete“ komplexe Funktionen wird die Problematik besprochen, die KKT auf den optischen Reflexionsgrad  $R(\omega)$  bei senkrechter Inzidenz zu übertragen, um aus der experimentell ermittelten Spektralfunktion von  $R(\omega)$  die spektrale Abhängigkeit der Phasenänderung der elektromagnetischen Welle bei der Reflexion unter senkrechter Inzidenz zu berechnen. Sind beide Spektren bekannt, so läßt sich nämlich die komplexe Optische Funktion bzw. die Frequenzabhängigkeit der komplexen dynamischen Dielektrizitätskonstanten des Materials bestimmen, die ihrerseits eine wichtige Größe zur elektrischen und optischen Charakterisierung der Substanz darstellt.

Bei der Diskussion dieser Anwendung der KKT werden einerseits die Einflüsse diskutiert, die von der Tatsache ausgehen, daß  $R(\omega)$  nur in einem beschränkten Spektralbereich und nur in der Form diskreter Meßwerte vorliegt. Es werden andererseits die verschiedenen Möglichkeiten aufgezeigt, die in der KKT enthaltene bestimmte Integration in Teilen auszuführen.

Anhand der Anwendung der KKT auf den Modellfall des klassischen Oszillators läßt sich auf der Basis numerischer Rechnungen die Handhabung der KKT exemplarisch darstellen und der Einfluß des Beitrages des uneigentlichen Integrals, das sich von der oberen Grenze des Meßbereichs bis zur Grenzfrequenz Unendlich erstreckt, quantitativ erläutern. An zwei konkreten Beispielen, d.h. in der Anwendung auf den Halbleiter Silizium und auf den Farbstoffkristall  $\text{BDH}^+\text{PF}_6^-$ , werden die numerische Vorgehensweise bei der Realisierung der KKT und die dabei erzielbaren Ergebnisse erörtert.

Das Literaturverzeichnis enthält ergänzende Hinweise auf diese Art der Anwendung der KKT durch die Aufführung wesentlicher Publikationen, die sich (etwa seit 1945) mit den diesbezüglichen Grundsatzfragen in Bezug auf die Analyse der optischen Reflexion bzw. in Bezug auf die Bestimmung der komplexen dynamischen Dielektrizitätskonstanten der Materie auf dem Weg über die Messung des Reflexionsgrades beschäftigt haben.

## I Einleitung

Bei der Reflexion von Licht an einer als eben vorausgesetzten Grenzfläche ändern sich bei senkrechter Inzidenz die Amplituden- und die Phasenverhältnisse der beteiligten elektrischen und magnetischen Wellenfelder  $\tilde{E}_x$  bzw.  $\tilde{H}_y$ . Bei diesem „Wellenaspekt“ des Lichtes stehen in jedem Raumpunkt diese elektrischen und magnetischen Feldstärken in einem durch den komplexen Wellenwiderstand  $\tilde{Z}$  gegebenen festen Zusammenhang:

$$\tilde{E}_x / \tilde{H}_y = \tilde{Z} \quad (I/1)$$

Dabei ist die Größe des komplexen Wellenwiderstandes (WW) durch die in diesem Raumpunkt existierenden Materialgrößen der komplexen magnetischen Permeabilität (MP)  $\tilde{\mu}$  und der komplexen Dielektrizitätskonstanten (DK)  $\tilde{\epsilon}$  bestimmt:

$$\tilde{Z} = \sqrt{(\tilde{\mu}/\tilde{\epsilon})} = 120 \pi [\Omega] * \sqrt{(\tilde{\mu}_{\text{rel}}/\tilde{\epsilon}_{\text{rel}})} \quad (\text{I/2}),$$

wobei  $\tilde{\mu}_{\text{rel}}$  und  $\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}$  die relativen, d.h. die entsprechenden auf das Vakuum bezogenen komplexen Materialgrößen sind. Die genannten Größen, komplexe MP und komplexe DK sowie damit auch der komplexe WW sind für jedes Material in spezifischer Weise frequenzabhängig. Die entsprechenden Spektren stellen eine Art „charakteristischer Fingerabdruck“ der Substanz dar, wenn dabei die äußeren Bedingungen (z.B. Temperatur, Druck usw.) als Parameter festgelegt sind.

Wegen des in Gl. (I/1) zum Ausdruck kommenden Zusammenhanges genügt es übrigens, sich bei der Diskussion der optischen Reflexion entweder auf die dabei auftretenden Modifikationen der elektrischen Feldstärke  $\tilde{E}_x$  oder die der magnetischen Feldstärke  $\tilde{H}_y$  zu beschränken. Ersteres findet in den folgenden Ausführungen statt.

Die optischen Eigenschaften der homogenen Materie werden durch zwei voneinander unabhängige Konstanten, das sind die beiden sogen. optischen Konstanten  $n$  und  $k$ , bzw. durch die eine komplexe Brechzahl  $\tilde{n} = n - ik$ , vollständig erfaßt, wobei der Zusammenhang gilt:

$$\tilde{n} = c/\tilde{u} \quad \text{mit} \quad \tilde{u} = 1/\sqrt{(\tilde{\mu}_{\text{rel}} * \tilde{\epsilon}_{\text{rel}})} \quad (\text{I/3})$$

Die (reelle) Vakuumlichtgeschwindigkeit wird dabei mit  $c$  und die komplexe Phasengeschwindigkeit des Lichtes in der Materie mit  $\tilde{u}$  bezeichnet.

Für die Amplituden- und Phasenänderung bei der optischen Reflexion bei senkrechter Inzidenz besteht ein eindeutiger Zusammenhang mit diesen beiden optischen Konstanten bzw. mit der komplexen Brechzahl des Reflektors  $\tilde{n}_2$ , wenn die komplexe Brechzahl des Einfallsmediums  $\tilde{n}_1$  bekannt ist.

Dieser eindeutige und umkehrbare Zusammenhang zwischen dem komplexen Reflexionsfaktor bei senkrechter Inzidenz:

$$\tilde{r} = |\tilde{r}| \exp i\rho = \tilde{E}_{x, \text{refl.}} / \tilde{E}_{x, \text{einf}} \quad (\text{I/4})*$$

einerseits und den komplexen Brechzahlen  $\tilde{n}_1$  und  $\tilde{n}_2$  andererseits ist durch die Fresnelsche Formel für die senkrechte Inzidenz gegeben:

$$\tilde{r} = (\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2)/(\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2) \quad (\text{I/5})*$$

Diese Beziehung ist es, die der experimentellen Bestimmung des Betrages  $|\tilde{r}|$  und des Phasenwinkels  $\rho$  des Reflexionsfaktors eine spezifisch materialkundliche Bedeutung gegeben hat, denn auf diesem rein optischen Wege lassen sich magnetische und dielektrische Materialeigenschaften bzw. unter der Voraussetzung  $\tilde{\mu}_{\text{rel}} = 1$  die komplexe dynamische

---

\*) Da sich hier alle Ausführungen auf senkrechte Lichtinzidenz beziehen, wird auf eine entsprechende Indizierung der Größe des Reflexionsfaktors verzichtet. Bei schiefer Inzidenz müßten ansonsten der Einfallswinkel und der relativ zur Einfallsebene orientierte Polarisationszustand des Lichtes angegeben werden, um die diesbezüglich vollständigen Fresnelschen Formeln anwenden zu können.

DK in ihrer Frequenzabhängigkeit bestimmen, wenn eine geeignete Meßspektroskopie bei senkrechter Inzidenz betrieben wird, wobei die Polarisation des Lichtes keine Rolle spielt. – Die komplexe dynamische DK in ihrer Frequenzabhängigkeit wird übrigens häufig als komplexe „Optische Funktion“ bezeichnet.

Das erste gravierende Problem liegt dabei jedoch bereits in der bezüglich der Fresnelschen Formel (I/5) vorausgesetzten Homogenität der beiden beteiligten Medien, ausgehend von der definierten Grenzfläche, die als der Ort der optischen Reflexion aufgefaßt wird, bis zu erheblichen Materialtiefen hinein. Selbst wenn makroskopisch gesehen Homogenität vorausgesetzt werden kann, so treten jedoch in der Regel gerade im Grenz- bzw. Oberflächenbereich die verschiedensten mikrophysikalischen Abweichungen von Dichte, Reinheit und Struktur in den beteiligten Materialien auf. – Die Realisierung einer hinreichenden Ebenheit der reflektierenden Grenzfläche ist überdies ein eigenständiges Problem.

Die Messung des Betrages des Reflexionsfaktors erscheint zunächst vergleichsweise einfach, da das Intensitätsverhältnis der reflektierten Strahlungsleistung zur einfallenden Strahlungsleistung, allgemein als Reflexionsgrad  $R$  bezeichnet, gleich ist dem Quadrat des Betrages des Reflexionsfaktors

$$R = |\tilde{r}|^2. \quad (I/6)$$

Aber die hinreichend genaue Messung des Reflexionsgrades in einem weit ausgedehnten Spektralbereich setzt eine entsprechend gute Kalibrierung des Strahlungsdetektors und/oder entsprechender Vergleichsreflektoren voraus.

Die Messung der Phasenänderung bei der optische Reflexion ist vergleichsweise noch aufwendiger, da es an hinreichend schnellen Amplitudendetektoren bei den hohen optischen Frequenzen (noch) mangelt. Hilfsweise kann man sich zwar einerseits auf Interferenzerscheinungen stützen, wenn die dabei relevante Geometrie hinreichend genau bekannt sind, andererseits können ellipsometrische Messungen verwendet werden, wenn polarisiertes Licht bei schiefer Inzidenz zum Einsatz kommt.

Bei der hier diskutierten Methode der Anwendung der Kramers-Kronig-Transformation (KKT) wird ein dritter Weg beschritten: Man kann bei senkrechter Inzidenz und unpolarisiertem Licht bleiben, muß jedoch ein vergleichsweise weit ausgedehntes Spektrum des Reflexionsgrades quantitativ bestimmen, um die Spektralwerte des Phasenwinkels mit akzeptabler Genauigkeit mit Hilfe dieser Integraltransformation berechnen zu können. Das gilt auch, wenn nur ein einziger Spektralwert des Phasenwinkels zu bestimmen wäre.

Diese Methode stützt sich auf die mathematisch fundierte Möglichkeit, bei „geeigneten“ komplexen Funktionen den Realteil auf den Imaginärteil, und umgekehrt, mittels spektraler Integral-Relationen zurückzuführen zu können. Die entsprechende Integraltransformation ist unter dem Namen „Hilbert-Transformation (HiT)“ bzw. „Kramers-Kronig-Transformation (KKT)“ bekannt. – Der wechselseitige Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil dieser Funktionen wird auch als „Kramers-Kronig-Relation (KKR)“ bezeichnet.

Nach der Einleitung in Kapitel I befaßt sich die vorliegende Arbeit in Kapitel II mit einer kurzen Einführung in die funktionentheoretische Ableitung der KKT. Kapitel III betrachtet sodann die Problematik der Übertragbarkeit der KKR auf die Spektralfunktion des komplexen Reflexionsfaktors. Diese Grundsatzfrage betrifft zwei Tatsachen: Erstens handelt

es sich bei der Funktion des Reflexionsfaktors nicht um eine kausale Response-Funktion und zweitens entspricht das asymptotische Verhalten der schließlich zu transformierenden Spektralfunktion, die den Reflexionsgrad enthält, nicht den funktionentheoretischen Voraussetzungen zur Ableitung der KKR, wonach die zu transformierende Funktion dem Betrage nach im Limes der bis ins Unendliche wachsenden Frequenz gegen Null gehen muß.

Kapitel IV befaßt sich mit verschiedenen Teilaspekten der „Handhabung“ der KKT. Es wird zunächst auf numerische und meßtechnische Problemfälle eingegangen. Die praktische Durchführung der KKT stößt sodann auf die Problematik, daß die KKT in ihrer Anwendung auf die Spektralfunktion des Reflexionsgrades prinzipiell die Kenntnis des Spektrums des Reflexionsgrades  $R(\omega)$  von  $\omega = 0$  bis  $\omega = \infty$  voraussetzt, was natürlich experimentell nicht zu realisieren ist. Deshalb muß außerhalb der experimentell zugänglichen Spektralbereiche mit analytischen Extrapolationen bzw. Modelldarstellungen oder Referenzpunkten gearbeitet werden. Daraus ergibt sich die Aufspaltung des bestimmten Integrals der KKT von Null bis Unendlich in Teilintegrale, wobei speziell das im Frequenzbereich höchste Teilintegral so zu wählen ist, daß dabei wenigstens das uneigentliche bestimmte Integral existiert, wenn schon das eigentliche bestimmte Integral dort divergiert.

Im Kapitel V wird die KKT zur Gewinnung des Phasenwinkels aus den spektralen Meßwerten des Reflexionsgrades unter Einsatz der zuvor diskutierten Erkenntnisse auf drei konkrete Materialien angewandt, und zwar auf:

- a) den klassischen optischen Oszillator als numerisch einfachen, aber exakten Modellfall.
- b) Silizium als einem der prominentesten Vertreter der elementaren Halbleiter. Dabei kann man sich auf umfangreiche Sammlungen experimenteller und modelltheoretischer Daten stützen. Das erlaubt sowohl Vergleiche zur Überprüfung der inneren Konsistenz der gewonnenen Werte, als auch Einschätzungen der erzielbaren Genauigkeit.
- c) den Farbstoffkristall BDH(+)  $\text{PF}_6(-)$ . Dieses Material zeigt nach jüngsten Erkenntnissen ein Dispersionsverhalten, das in dem bis 5 [eV] Photonenenergie hinauf reichen den Spektralbereich gut mit nur einem prominenten Anregungsübergang optisch beschrieben werden kann. Es bleibt jedoch die Frage offen, ob und in welchem Maße noch eine optische Anregung bei noch höheren Photonenenergien berücksichtigt werden muß. So werden denn diesbezüglich zwei unterschiedliche KKT-Analysen gegenübergestellt.

Nach der Zusammenfassung im Kapitel VI folgt als Teil VII das Literaturverzeichnis, das (zwar unter dem Vorbehalt nicht umfassender Vollständigkeit) einen Überblick über diejenigen Publikationen verschafft, die sich ab 1945 in mehr grundsätzlicher Manier mit der KKT und ihrer Anwendung auf die Bestimmung des Phasenwinkels aus dem Grad der optischen Reflexion bei senkrechter Inzidenz befaßt haben.

Ein **Anhang** enthält die mathematische Ableitung der Reihendarstellung des oben bereits genannten uneigentlichen bestimmten Integrals als Teilintegral der KKT.

## II Die Kramers-Kronig-Transformation

Bei physikalischen Größen, die Ursache und Wirkung in der Form einer funktionalen Gesetzmäßigkeit verbinden und die häufig als komplexe Größen definiert sind, kommen zugleich das Größenverhältnis der Amplituden und die Phasenverschiebung zwischen Ursache und Wirkung zum Ausdruck. Eine typische Größe dieser Art ist die komplexe dielektrische Suszeptibilität  $\tilde{\chi}$ , die, mit der herrschenden elektrischen Feldstärke multipliziert, die sich einstellende dielektrische Polarisierung ergibt. Ein anderes Beispiel ist der komplexe Verstärkungsgrad eines rückgekoppelten elektronischen Verstärkers, der die elektrische Ausgangsspannung mit der elektrischen Eingangsspannung nach Betrag und Phase verbindet. In beiden Fällen, wie so häufig, hängt die komplexe Größe in Betrag und Phase, im ersten Beispiel als spezifische Materialgröße und im zweiten Beispiel als resultierendes Charakteristikum der konkreten Schaltung, von der Frequenz ab, mit der die Ursache oszilliert.

Man kann zeigen, daß unter der Voraussetzung der Kausalität und der Linearität des betrachteten Wechselwirkungsprozesses ein eindeutiger Zusammenhang besteht zwischen der Spektralfunktion des Real- und der des Imaginärteils der vermittelnden komplexen Größe. Der Zusammenhang hat die Form einer wechselseitigen Integraltransformation, wobei ein bestimmter Spektralwert des Realteils auf das Gesamtspektrum des Imaginärteils zurückgeführt werden kann, und umgekehrt. - Im Literaturverzeichnis sind in der Gruppe [Ex] einige Arbeiten aufgeführt, die die Verletzung der KKR“ behandeln.

Im Falle der dielektrischen Suszeptibilität, gleichbedeutend mit der Dielektrizitätskonstanten bzw. der dadurch gegebenen optischen Dispersion, haben H. A. Kramers und L. R. Kronig 1926/27 die entscheidenden Ableitungen publiziert und die Anstöße zu der Anwendung der nach ihnen benannten Kramers-Kronig-Relation gegeben (siehe Literaturgruppe [Ax]). Im Falle des komplexen Verstärkungsfaktors, des zweiten Beispiels also, wird die im übrigen ganz entsprechende Integraltransformation etwa ab 1945 verstärkt in der Literatur diskutiert [B7] und teilweise als „Hilbert-Transformation“ bezeichnet [B11].

Die Kramers-Kronig-Relation wird mit Hilfe der mathematischen Prinzipien der Funktionentheorie für eine komplexe Funktion  $\tilde{f}(\omega)$  unter den folgenden Voraussetzungen abgeleitet:

1. Die Funktion muß von der reellen Kreisfrequenz  $\omega$  aus in die komplexe  $\tilde{\omega}$ -Ebene fortsetzbar, d.h. dort definierbar sein. - Diese Fortsetzung selbst tritt jedoch im Endresultat nicht mehr in Erscheinung.
2. Die Funktion muß wenigstens in der oberen oder der unteren Halbebene der komplexen  $\tilde{\omega}$ -Ebene, d.h. in diesem Teil der Gaußschen Zahlenebene, einschließlich des Randes regulär sein. D.h., sie muß dort differenzierbar und quadratisch integrierbar sein. Sie darf dort also keine Singularität (keinen „Pol“) besitzen.
3. Mit wachsendem  $|\tilde{\omega}| \rightarrow \infty$  muß die Funktion dem Betrage nach wenigstens linear gegen Null gehen.
4. Es muß (auf der reellen  $\omega$ -Achse !) gelten:

$$a) \operatorname{Re}\{\tilde{f}(\omega)\} = \operatorname{Re}\{\tilde{f}(-\omega)\} \quad \text{und}$$

$$b) \operatorname{Im}\{\tilde{f}(\omega)\} = -\operatorname{Im}\{\tilde{f}(-\omega)\} \quad (\text{II/1})$$

Diese Relation (II / 1 ) ist bei allen sogen. Response-Funktionen bereits aus Gründen der Kausalität erfüllt, da Quantität und Vorzeichen der Phasenlage zwischen Wirkung und Ursache unabhängig sind von dem Vorzeichen der Kreisfrequenz  $\omega$  bzw. von dem Vorzeichen der Zeit.

Die Funktion  $\tilde{f}(\omega)$  wird durch Multiplikation mit dem Faktor  $1/(\tilde{\omega} - \omega_b)$  erweitert, der das asymptotische Verhalten für  $|\tilde{\omega}| \rightarrow \infty$  nicht ändert, jedoch für die resultierende Funktion einen Pol auf der reellen Achse bei  $\tilde{\omega} = \omega_b$  erzeugt. Man wendet nun den Cauchyschen Integralsatz und den Residuensatz an. Da das Residuuum als Faktor den Wert  $i=\sqrt{-1}$  enthält, wird damit die wechselseitige Beziehung zwischen Realteil und Imaginärteil der Funktion durch zwei Integraltransformationen hergestellt, wobei die Polstelle selbst zu eliminieren ist. Letzteres führt zu Verwendung des „Hauptwertintegrals“ in der jeweiligen Kramers-Kronig-Transformation (KKT).

Bezüglich der detaillierten Ableitung der beiden Transformationsgleichungen als Bestandteil der Kramers-Kronig-Relation (KKR) sei hier auf die inzwischen zahlreichen Darstellungen in Lehrbüchern oder Monographien verwiesen ( s. die Literaturgruppen [Cx] und [Dx] im Literaturverzeichnis).

Unter Bezugnahme auf die komplexe dielektrische Suszeptibilität  $\tilde{\chi}(\omega)$  als Beispiel für eine komplexe Response-Funktion lautet das Endresultat:

$$\operatorname{Re}[\tilde{\chi}(\omega_b)] = -\frac{2}{\pi} \mathcal{H} \int_0^{\infty} \frac{\omega \cdot \operatorname{Im}[\tilde{\chi}(\omega)]}{\omega^2 - \omega_b^2} \cdot d\omega \quad (\text{II / 2a})$$

$$\operatorname{Im}[\tilde{\chi}(\omega_b)] = +\frac{2 \cdot \omega_b}{\pi} \mathcal{H} \int_0^{\infty} \frac{\operatorname{Re}[\tilde{\chi}(\omega)]}{\omega^2 - \omega_b^2} \cdot d\omega - \frac{\sigma_0}{\omega_b \cdot \epsilon_0} \quad (\text{II/2b})$$

mit  $\omega_b$  als der betrachteten Kreisfrequenz  
und mit  $\sigma_0$  als der spez. Gleichstromleitfähigkeit, wenn das Material in diesem Sinne galvanisch leitend ist.

Bei den bestimmten Integralen handelt es sich um Hauptwertintegrale, deswegen das eingeschriebene „H“ zur Kennzeichnung.

### III Die Übertragung der KKT auf den Reflexionsfaktor

Das Ziel der hier zu diskutierenden Bemühungen ist es nun, eine zur ursprünglichen Kramers-Kronig-Relation analoge Transformationsbeziehung für die komplexe Funktion des Reflexionsfaktors, oder eine daraus abgeleitete Funktion, zu gewinnen. Damit sollte es dann u. a. möglich sein, aus experimentell gemessenen Spektralwerten des Reflexionsgrades  $R(\omega)$  rein numerisch, d.h. ohne Rückgriff auf ein bestimmtes analytisch formuliertes „optisches Modell“, die spektrale Abhängigkeit des Phasenwinkels bei der optischen Reflexion zu bestimmen.

Bei einer solchen „Übertragung“ der Kramers-Kronig-Relation ist jedoch bereits primär zu beachten, daß es sich bei der komplexen Größe „Reflexionsfaktor  $\tilde{r}(\omega)$ “, nicht um eine „Response-Funktion“ handelt, die Ursache und Wirkung miteinander verbindet. Trotzdem erscheint infolge bestimmter spektraler Eigenschaften von  $\tilde{r}(\omega)$  die KKR auch auf diese, bzw. auf eine daraus abgeleitete Funktion als anwendbar. - Auf frühe Arbeiten mit dieser Zielsetzung verweist die Gruppe [Cx] der zitierten Literatur.



Zur Aufspaltung der Funktion des Reflexionsfaktors in einen Realteil ausschließlich als Funktion des Reflexionsgrades und in einen Imaginärteil ausschließlich als Funktion des Phasenwinkels  $\rho$  bildet zunächst man aus  $(1/1)$  und  $(1/4)$  die komplexe Funktion  $\tilde{f}(\omega)$

$$\tilde{f}(\omega) \equiv \ln(\epsilon) = (1/2) * \ln(R) - i * \rho \quad (\text{III } 1/),$$

für die übrigens bei der Zeitumkehr ebenfalls die Relation  $(\text{II}/1)$  gilt, wie bei echten Response-Funktionen:

$$\text{a) } \ln[|\tilde{f}(\omega)|] = \ln[|\tilde{f}(-\omega)|] \quad \text{und} \quad (\text{III}/2)$$

$$\text{b) } \rho(\omega) = -\rho(-\omega),$$

denn kehrt man bei der einfallenden elektromagnetischen Welle in dem inhärenten Zeitfaktor  $\exp(-i * \omega * t)$  das Vorzeichen im Exponenten um, so ändert der Phasenwinkel im komplexen Reflexionsfaktor sein Vorzeichen, wie dann auch aus der komplexen Brechzahl  $\tilde{n} = n - i * k$  bei ungeänderter reeller Brechzahl  $n$  und ungeänderter reeller Absorptionszahl  $k$  die komplexe Brechzahl  $\tilde{n} = n + i * k$  entsteht. Andererseits bleibt der Betrag des komplexen Reflexionsfaktors bei dieser Vorzeichenänderung unverändert und positiv.

Speziell wird hier nun die folgende Kramers-Kronig-Transformation (KKT) zur Berechnung des Phasenwinkels bei der optischen Reflexion betrachtet, wie sie zunächst rein formal z.B. aus  $(\text{II} / 2b)$  bei  $\sigma_0 = 0$  entsteht :

$$\rho(\omega_b) = -\frac{\omega_b}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln[R(\omega)]}{\omega^2 - \omega_b^2} \cdot d\omega - \pi \quad (\text{III}/3)$$

Die Formulierung der KKT zur Gewinnung des Phasenwinkels in der Fassung der Gl.  $(\text{III}/3)$  kann mathematisch in mehrfacher Weise abgeändert werden {vergl. dazu die tabellarische Übersicht in der frühen Monographie von H.W. Bode zur Analyse von rückgekoppelten elektronischen Verstärkern [B7, 1945, Seite 335] . Zwei der häufiger zu findenden Modifizierungen lauten (vergl. dazu z. B. [C11] oder [D1] ) :

$$\rho(\omega_b) = -\pi + \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{d \ln[R(\omega)]}{d\omega} \cdot \ln \left| \frac{\omega - \omega_b}{\omega + \omega_b} \right| \cdot d\omega \quad (\text{III}/4)$$

bzw.

$$\rho(\omega_b) = -[1/(2\pi)] * \int_0^{\infty} \ln[R(\omega)] * \{d[\ln |(\omega - \omega_b) / (\omega + \omega_b)|] / d\omega\} * d\omega \quad (\text{III } 5)$$

Natürlich ändern diese Modifizierungen nichts am mathematischen Sachverhalt, da es sich lediglich um identische Umformungen handelt: Gl.  $(\text{III}/5)$  entsteht aus Gl.  $(\text{III}/3)$  durch die mathematische Darstellung des Gewichtsfaktors als Ableitung, Gl.  $(\text{III}/4)$  dagegen wird aus Gl.  $(\text{III}/3)$  durch partielle Integration gewonnen. - Gl.  $(\text{III}/4)$  läßt allerdings leichter evident werden, daß Spektralbereiche, in denen  $R(\omega)$  konstant ist, keinen Beitrag zum Phasenwinkel liefern.

Während die Formulierungen in Gl.  $(\text{III}/3)$  und Gl.  $(\text{III}/5)$  auch im Rahmen der numerischen Handhabung der KKT gleichwertig sind, ergeben sich in Bezug auf die Handhabung gemäß Gl.  $(\text{III}/4)$  doch erhebliche Unterschiede, insbesondere wenn, wie ja generell der Fall, die spektrale Ausdehnung der Meßwerte begrenzt ist: Einerseits bedeutet diese Verwendung der Ableitung des Spektrums des Reflexionsgrades statt des Spektrums selbst eine ganz andere Bewertung der experimentellen Ergebnisse und eine Betonung von statistischen bzw. unsystemati-

schen Meßwertschwankungen, während andererseits der Gewichtungsfaktor eine sehr viel breitere spektrale Ausdehnung besitzt, wenn man diese auf den Abstand des „betrachteten Frequenzwertes“ zum nächsten nachbarlichen Meßwert bezieht. Letzteres bedeutet eine geringere spektrale „Lokalisierung“ des Gewichtungsfaktors und damit ein geringeres spektrales „Auflösungsvermögen“ der KKT.

Eine unterschiedliche Bewertung der verschiedenen Formulierungen der KKT kann ferner nützlich sein z. B. zur Einschätzung der numerischen Fehler, die auftreten, wenn  $\ln[R(\omega)]$  selbst, die spektrale Ableitung davon oder die zugehörige Gewichtsfunktion singular groß werden [ vergl. weiter unten] .

Zur Vervollständigung der bei der Anwendung der KKT verwendeten Beziehungen, sei noch angegeben, wie sich aus  $R$  und  $\rho$  , jeweils bei der betrachteten Frequenz  $\omega_b$  und bei gegebener Brechzahl des Einfallsmediums  $\tilde{n}_1$  , die optischen Konstanten  $n_2(\omega_b)$  und  $k_2(\omega_b)$  durch Auflösung der Fresnelschen Formel ( I / 5 ) berechnen ( vergl. [ G3 ] ). Dabei wird  $\tilde{n}_1 = n_1$  , d.h. das Einfallsmedium als absorptionsfrei vorausgesetzt.

$$n_2 = n_1 \cdot \frac{1 - R}{(1 + R + 2 \sqrt{R} \cdot \cos \rho)} \quad (\text{III/6})$$

$$k_2 = n_1 \cdot \frac{2 \sqrt{R} \cdot \sin \rho}{(1 + R + 2 \sqrt{R} \cdot \cos \rho)} \quad (\text{III / 7})$$

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß aus der Beziehung (III/7) in eindeutiger Weise folgt, daß immer dann, wenn keine Absorption vorliegt - das Einfallsmedium ist ja seinerseits als absorptionsfrei vorausgesetzt - die resultierende Phasenwinkeländerung bei der Reflexion Null bzw. 180 Grad beträgt.

Dieser Umstand kann u.U. ausgenutzt werden, um damit für bestimmte spektrale Stellen sichere Bezugswerte für den resultierenden Phasenwinkel angeben zu können, wenn dort durch eine getrennte Messung bzw. Einschätzung festgestellt ist, daß keine, bzw. nur eine vernachlässigbare Absorption vorliegt. - Bei geringer Absorption bzw. einer entsprechenden meßtechnischen Unsicherheit kann mit Hilfe von (III/7) auch abgeschätzt werden, ob wenigstens näherungsweise der Phasenwinkel gleich Null bzw. - 180 Grad gesetzt werden kann bzw. welcher Winkelfehler zu erwarten ist.

Die weitergehenden allgemeinen Beziehungen zwischen den optischen Konstanten und der komplexen relativen Dielektrizitätskonstanten  $\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}$  eines Materials lauten:

$$\begin{aligned} \text{Re}[\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}] &= n^2 - k^2 \\ \text{Im}[\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}] &= - 2 n k \end{aligned} \quad (\text{III/8a})$$

bzw. umgekehrt

$$\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix} = \sqrt{0,5 \left( |\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}| \begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} \text{Re}|\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}| \right)} \quad (\text{III/8b})$$

Ein spezieller Fall im Dispersionsverhalten der Materie liegt bei Absorptionsfreiheit und einem negativen Wert des Realteils der DK vor. Aus der Maxwellschen Relation ergibt sich in diesem Fall unter der Voraussetzung, daß die relative magnetische Suszeptibilität bei der betrachteten Frequenz gleich Eins ist,

$$\tilde{n}_2 = \sqrt{\operatorname{Re}(\tilde{\epsilon}_{\text{rel},2})} \quad \text{bei } \operatorname{Im}(\tilde{\epsilon}_{\text{rel},2}) = 0 \text{ und } \tilde{\mu}_{\text{rel},2} = 1 \quad (\text{III/9})$$

Daraus resultiert

$$n_2 = 0 \text{ und } k_2 = \sqrt{|\operatorname{Re}(\tilde{\epsilon}_{\text{rel},2})|}$$

Damit ist im Innern des reflektierenden Materials eine Wellenausbreitung nicht möglich, es tritt vielmehr dort eine Evanescent-Mode auf, gleichbedeutend mit Totalreflexion auch bei senkrechter Inzidenz. Es gilt dann bei  $\tilde{n}_1 = n_1$ :

Reflexionsgrad  $R = 1$  und

$$\text{Phasenwinkel } \rho = \operatorname{atg}\{2n_1 \sqrt{\tilde{\epsilon}_{\text{rel},2}} / (n_1^2 - \tilde{\epsilon}_{\text{rel},2})\} \quad (\text{III/10})$$

Ein solches Dispersionsverhalten tritt im Gesamtspektrum der DK insbesondere oberhalb des Spektralbereichs einer generell auslaufenden Absorption auf, wenn diese relativ steil abfällt, der Realteil der DK jedoch noch hinreichend stark negativ ist. - Der Realteil der DK geht dann schließlich, weiterhin monoton steigend, „von unten“ über den Wert Null gegen den asymptotischen Wert plus Eins [vergl. weiter unten].

Die in Gl.(III/3) angegebene Gleichung zur Berechnung des Phasenwinkels aus dem Spektrum des Reflexionsgrades, in dieser Form durch schematische Übertragung auf die Funktion  $\tilde{f}(\omega)$  in der Definition von Gl. (III/1) entstanden, beinhaltet eine spezifische Problematik, denn eine mathematisch einwandfreie Ableitung als KKT kann hier eigentlich nicht erfolgen. Der Grund liegt darin, daß die Funktion  $\tilde{f}(\omega)$  nach Gl. (III/1) nicht die erforderliche Voraussetzung erfüllt, mit wachsendem  $|\tilde{\omega}| \rightarrow \infty$  dem Betrage nach gegen Null zu gehen. Nur wenn dies der Fall ist, ergibt sich aber beim Chauchy-Integral über den außerhalb der reellen Achse im Unendlichen geführten Integrationsweg der Beitrag Null, so daß die komplexe Variable  $\tilde{\omega}$  schließlich auf den reellen Wertebereich von  $-\infty$  bis  $+\infty$  beschränkt bleibt. Da nämlich aus prinzipiellen Gründen mit wachsender Frequenz bzw. Photonenenergie die komplexe Brechzahl eines jedem Materials, und das gilt dann auch für das EinfallsmEDIUM, letztlich gegen Eins geht, geht der Reflexionsgrad gegen Null [vergl. Gl. (I/5)] und damit  $\ln(R)$  gegen  $-\infty$ .

Diese Problematik des Wertes minus Unendlich von  $\ln[R(\omega)]$  im Limes bei anwachsender Frequenz gegen Unendlich ist insbesondere von Cardona [C12] ausdrücklich erwähnt und diskutiert worden. Dort wird deshalb vorgeschlagen, die KKT nicht auf die Funktion  $\tilde{f}(\omega) = \ln[\tilde{r}(\omega)]$  [vergl. Gl. (III/1)] anzuwenden, sondern dafür die eigens zu diesem Zweck konstruierte Funktion

$$\tilde{f}(\omega) = \frac{(1 + \omega_b^* \omega)}{(1 + \omega^2)} * \ln[\tilde{r}(\omega)] \quad (\text{III/11})$$

heranzuziehen, da diese zu einem Integranden in (III/3) führe, der für  $|\tilde{\omega}| \rightarrow \infty$  seinerseits gegen Null geht. Dieser Ansatz führt jedoch, wie ausführlich dargestellt wird, nach einer entsprechenden Umrechnung doch wieder zu der identischen Form der KKT wie (III/3), so daß das Problem nicht behoben erscheint.

Die Lösung des Problems liegt vielmehr darin, daß zwar nicht das bestimmte Integral in der Gl. (III/3) konvergiert, dafür aber unter bestimmten Voraussetzungen das entsprechende uneigentliche Integral, wie man anhand von Konvergenzkriterien nachweisen kann.

Stern [ C3 ] hatte bereits 1963 auf dieses Problem hingewiesen und dazu bemerkt, daß es konkret von der mathematischen Funktion  $R(\omega)$  abhängt, mit der  $R$  mit wachsendem  $\omega$  gegen Null geht: Ist dies eine Potenzfunktion proportional zu  $1/\omega^m$  mit  $m > 1$  so ist Konvergenz gegeben (vgl. weiter unten), folgt der Abfall aber z.B. einer Exponentialfunktion proportional zu  $\exp(-m*\omega)$ , so ist Divergenz vorhanden.

In den nachfolgenden Arbeiten von Cardona bzw. Cardona et al. {z.B. Cardona und Greenaway [C15]} wird die KKT in der gleichen Form wie in (III/3) (dort allerdings bezogen auf einen Reflexionsfaktor, der definiert ist mittels der Änderung der magnetischen Feldstärke bei der Reflexion) verwendet und für  $R(\omega)$  eine Extrapolation zu hohen Frequenzen mittels einer entsprechenden Potenzfunktion (vergl. oben) vorgenommen.

Roessler [C11] schlägt eine, allerdings primär mit der gleichen Problematik behaftete, Lösung des Problems unter Anwendung des „erweiterten Mittelwertsatzes der Integralrechnung“ vor (vergl. weiter unten), wobei er keine Annahme über die Abklingfunktion von  $R(\omega)$  für hohe Frequenzen vorsieht. - Zur Unterstreichung der Bedeutung seines Lösungsvorschlages zitiert er Stern [C3, Seite 338] mit den (übersetzten) Worten: Es existiert „kein befriedigender Weg, wie zu verfahren ist, wenn der (gemessene) Reflexionsgrad noch bei den höchsten erreichten Frequenzen eine Frequenzabhängigkeit zeigt.“

Auf die Behandlung des Problems durch B. Velický [C14] sei hier nur der Vollständigkeit halber hingewiesen.

Weitere Hinweise bezüglich der KKT-Übertragung auf den Reflexionsfaktor sind ferner in der zusammenfassenden Monographie von Greenaway und Harbeke [ D1 ] enthalten.

Eine der jüngsten und ausführlichsten Diskussionen des Problemkreises der Anwendung KKT auf das Spektrum des Reflexionsgrades findet sich in der fünf Teile umfassenden Publikation von K. Jezierski et al. [C16] zusammen mit einer konkreten Diskussion der Materialien  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  und  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ .

Auch in der ebenfalls 1981 publizierten Arbeit von T. G. Arkatova et al. [C17] gehen die Autoren auf die Anwendung der KKT zur Gewinnung der optischen Konstanten aus dem Reflexionsgrad ein. Die experimentell vorgestellten Materialien sind Germanium,  $\text{CaF}_2$ , Wasser und kristalliner Quarz. Dabei werden die erreichbaren Genauigkeiten kritisch diskutiert.

## IV Handhabung der KKT

Nach der vorangegangenen Diskussion der Grundsatzfrage der Übertragbarkeit der KKR auf den komplexen optischen Reflexionsfaktor in der Form  $\tilde{f}(\omega)$  nach (III / 1) sollen im folgenden einige mehr praktische bzw. numerische Problempunkte genannt bzw. diskutiert werden, die bei der Anwendung der KKT zur Bestimmung des Phasenwinkels zu Schwierigkeiten bzw. Ungenauigkeiten führen können.

### IV. 1. Numerische Problemfälle

#### IV. 1.a) Nullstelle des Nenners im Integranden

Die KKT in Gl. (III/3) enthält mathematisch korrekt das sogen. Hauptwertintegral mit der Polstelle bei  $\omega = \omega_b$ , d.h. bei der Nullstelle des Nenners des Integranden. Da die betrachtete Frequenz  $\omega_b$ , bei der der Phasenwinkel bestimmt werden soll, stets innerhalb des Spektralbereichs zwischen  $\omega_{\min}$  und  $\omega_{\max}$  liegen muß (vergl. weiter unten), in dem die

experimentellen Meßwerte  $R(\omega)$  vorliegen und die Integration der KKT als Teilintegral auf diesen Werten basierend numerisch durchzuführen ist, tritt das Problem der numerischen Behandlung der Integration in der Nähe von  $\omega_b$  auf.

Zur Realisierung der auf den gegebenen experimentellen Werten basierenden Integration wird man zunächst eine funktionale Abhängigkeit  $R(\omega)$  in der Form einer kubischen Spline-Darstellung berechnen, wobei die diskreten, u.U. nicht gleichabständigen Meßwerte die primären Stützstellen sind. Zugleich kann damit eine Smoothing-Prozedur, also eine „Glättung“ der Kurve, verbunden sein { z.B. nach C.H. Reinsch [G1] }, um das unvermeidliche Rauschen der Meßwerte mit einem zweckmäßig gewählten Glättungsgrad zu reduzieren. Die numerische Integration kann dann mit Hilfe der Splin-Darstellung in hinreichend kleinen, gleichbleibenden Schrittweiten  $\Delta\omega$  bzw.  $\Delta E$  erfolgen.

Die numerische Behandlung der Polstelle selbst wird nach einem Vorschlag von Stern [C3, Seite 337] so berücksichtigt, daß für  $\omega = \omega_b$  der Mittelwert des Integranden aus seinen benachbarten Werten, die sich im gleichen Abstand  $\Delta\omega$  unterhalb und oberhalb von  $\omega_b$  ergeben, eingesetzt wird. Deswegen werden auf der Frequenzskala die mit dem Wert  $\Delta\omega$  gleichabständigen Berechnungspunkte für das Integral zweckmäßigerweise so gelegt, daß gilt

$$\omega_b = \omega_{\min} + m \cdot \Delta\omega \text{ mit } m = \text{ganze Zahl } 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{und auch } \omega_{\max} = \omega_{\min} + \bar{m} \cdot \Delta\omega \text{ mit } \bar{m} = \text{ganze Zahl } 1, 2, \dots \quad (\text{IV}/1)$$

In mehreren Publikationen wird ausgeführt, man könne die „Polstelle vermeiden“, indem man den Zähler des Integranden in Gl. (III/3) ergänzt durch den Summanden

$$- \ln[R(\omega_b)], \quad (\text{IV}/2)$$

so daß der Zähler für  $\omega = \omega_b$  den Wert Null annimmt. Tatsächlich ist dies eine im Sinne der KKT unschädliche Ergänzung, denn funktionentheoretisch gilt stets:

$$\int_0^{\infty} \left[ \text{const}/(\omega^2 - \omega_b^2) \right] d\omega = 0 \quad (\text{IV} / 3)$$

Man addiert also zu dem primären Resultat des Phasenwinkels lediglich den Wert Null. Man behebt aber damit letztlich doch nicht die Polstelle, denn diese ist durch den Wert Null des Nenners gegeben. Mathematisch ist andererseits eine Division durch Null nicht definiert und jeder Computer gibt ebenfalls bei der Eingabe Null/Null stets eine Fehlermeldung aus. - Man muß also zur Vervollständigung des Integrals doch wieder für  $\omega = \omega_b$  die Hinzufügung des differentiellen Flächenanteils (Mittelwert des Integranden bei  $\omega_b$ )  $\cdot \Delta\omega$  vorsehen (vergl. oben).

Die numerische Integration selbst kann nach der Sehnentrapez-, der Tangententrapez- oder nach der Simpson-Regel erfolgen. - Die Integrationsmethode nach der Regel von Bessel entfällt hier, da diese zur Berechnung des aktuellen Flächenanteils auch das nächst höhere Funktionsintervall benötigt, d.h. zur Berechnung des Flächenanteils z.B. zwischen den Werten  $\omega = \omega_b - \Delta\omega$  und  $\omega = \omega_b$  wird der Funktionswert bei  $\omega = \omega_b + \Delta\omega$ , also bereits jenseits der Polstelle liegend, benötigt.

Die Integration kann mit Hilfe der Spline-Darstellung natürlich auch analytisch, d.h. mit Hilfe der für jedes Meßpunktintervall ermittelten kubischen Funktionskoeffizienten erfolgen.

Die unschädliche Hinzufügungsmöglichkeit einer Konstanten im Zähler des Integranden der KKT lenkt aber im übrigen die Aufmerksamkeit auf den Umstand, daß wegen

$$\ln[R(\omega)] - \ln[R(\omega_b)] = \ln[ R(\omega)/R(\omega_b)] \quad (IV/4)$$

bzw. 
$$\ln[R(\omega)] - \ln[\text{const}] = \ln[ R(\omega)/\text{const}] \quad (IV/5)$$

nur der relative bzw. nur der bis auf einen konstanten Faktor ermittelte Reflexionsgrad bekannt sein muß, um mittels der KKT zu dem richtigen Wert des gesuchten Phasenwinkels zu kommen. Dieser Umstand kann u.U. zu experimentellen Erleichterungen in Bezug auf die Instrumenteneichung ausgenutzt werden. - Allerdings setzt die sich daran anschließende Bestimmung der optischen Konstanten bzw. der komplexen DK aus dem Reflexionsgrad und dem Phasenwinkel dann doch die quantitativ richtige Kenntnis des Reflexionsgrades voraus [vergl. dazu Gl.(III/8) mit Gl.(III/9)].

#### IV. 1. b) Numerische Rundungsfehler

Wegen des Auftretens des Logarithmus-Operators im Integranden der KKT treten bei der Verwendung der Berechnungsform nach Gl. (III/3) insbesondere für relativ kleine Werte des Reflexionsgrades dem Betrage nach große Werte des Integranden auf, so daß bei der numerischen Berechnung, auch in Zwischenschritten, Rundungsfehler auftreten. Dadurch wird das Resultat nicht nur seinerseits entsprechend ungenau, sondern es können auch als Artefakt quasiperiodische Oszillationen in dem Spektrum des Phasenwinkel auftreten. Dies geschieht insbesondere, wenn bei relativ kleinen „differentiellen“ Frequenzschritten  $\Delta\omega$  bei der Integration der relative Rundungsfehler notwendigerweise periodisch schwankt. - Derartige Oszillationen im höherfrequenten Spektralbereich sind z.B. in Abb. V.1/3 erkennbar. Dort nimmt, dem an dieser Stelle abgehandelten klassischen Oszillatormodell entsprechend, der Reflexionsgrad auf den Wert Null ab, wenn man Frequenzen hinreichend weit oberhalb der Resonanzfrequenz betrachtet.

Rundungsfehler vergleichbarer Wirkung treten u.U. auch bei größeren Werten des Reflexionsgrades auf, wenn die Gewichtsfunktion bei hinreichender Annäherung des Frequenzwertes  $\omega$  an die betrachtete Frequenz  $\omega_b$  singular groß wird, d.h., wenn die Frequenzschritte  $\Delta\omega$  bei der Integration relativ klein sind. - Grundsätzlich sind natürlich hinreichend kleine Frequenzschritte bei der Integration notwendig, um eine hohe „spektrale Auflösung“ bei der Bestimmung des Phasenwinkelspektrums zu erzielen.

Bei der numerischen Berechnung ist die „Lokalisierungswirkung“ der Gewichtsfunktion von spezifischer Bedeutung: Betrachtet man eine Reduktion des Betrages der Gewichtsfunktion vom numerisch auftretenden Maximalwert bei  $\omega = (\omega_b - \Delta\omega/2)$  auf 2 % dieses Wertes, so ist dafür, nach oben bzw. nach unten gezählt, eine Frequenzänderung von etwa dem 10-fachen des  $\Delta\omega$ -Wertes notwendig. Soll also z.B. das 2%-Intervall der Gewichtsfunktion 0,1 [eV] betragen, so muß dazu bei der Integration der einzelne „Frequenzschritt“ in  $\Delta E$  [eV] lauten:  $\Delta E = 0,005$  [eV]. - Die Gewichtsfunktion in KKT-Form nach Gl.(III/4) ist in ihrer spektralen Ausprägung vergleichsweise wesentlich breiter ausgedehnt, worauf oben bereits hingewiesen wurde.

Die analogen Rundungsfehler können nach Maßgabe der Argumente zum auftretenden Logarithmus-Operator auch erscheinen bei Verwendung der KKT in der Form nach

Gl.(III/4) bzw. Gl. (III/5). Je nach dem gegebenen Spektralverlauf der Meßwerte des Reflexionsgrades kann man u.U. durch eine geeignete Auswahl der mathematischen Form der KKT Rundungsfehler dieser Art minimieren. Die günstigste Auswahl der Form der KKT hat natürlich wegen der Logarithmus-Operatoren auch auf die Meßgenauigkeit bzw. auf das statistische Rauschen der Meßwerte Rücksicht zu nehmen.

## IV. 2 Meßtechnische Problemfälle

Die experimentelle Realisierung der Bestimmung der spektralen Abhängigkeit des Reflexionsgrades an einem bestimmten Material setzt nicht nur eine in Bezug auf die Erfassung eines hinreichend großen spektralen Meßbereichs entsprechend potente Spektrometerausrüstung voraus, sie kann auch aus mancherlei anderen Gründen aufwendig sein und/oder ungenau bleiben. Im folgenden werden einige diesbezügliche Gesichtspunkte aufgeführt.

1. Die Messung des Reflexionsgrades sollte im Sinne der KKT in einem Frequenzbereich von Null bis Unendlich erfolgen. Da dies nicht möglich ist, sollte die Bestimmung des Reflexionsgrades wenigstens in einem möglichst großen Spektralbereich erfolgen, der auf jeden Fall alle spektralen Absorptionsgebiete hinreichend vollständig umfaßt. Dies erfordert in der Regel bei Festkörpern Messungen vom langwelligen IR-Bereich ( ca. 0,02 [eV] Photonenenergie) bis zum fernen UV-Bereich (ca. 20 [eV] Photonenenergie). Der spektrometrische Aufwand ist also vergleichsweise hoch, weil in der Regel mehrere Gerätetypen verwendet werden müssen.

2. Sollen der gemessene Betrag des Reflexionsfaktors und die durch die KKT bestimmte Phasenänderung bei der optischen Reflexion unter Gebrauch der Fresnelschen Formel ( I / 5) bzw. nach Gl. (III / 6 und III / 7) verwendet werden, um die komplexe Brechzahl des zu untersuchenden Materials zu bestimmen, so ist jede Art einer optisch wirksamen Inhomogenität des Reflektors auszuschließen. Das bezieht sich nicht nur auf makroskopische Inhomogenitäten im Oberflächenbereich, sondern auch auf atomare Bedeckungen der Oberfläche z. B. durch Verschmutzung oder chemische Angriffe, z.B. Oxidation. Der Ausschluß einer auf den Reflexionsfaktor wirkenden Inhomogenität kann methodisch bzw. meßtechnisch sehr schwierig sein, da eine Inhomogenität in Verbindung mit einem relativ großen Gradienten in den optischen Konstanten infolge „innerer Reflexion“ auch dann noch wirksam sein kann, wenn sie vergleichsweise tief unter der Oberfläche liegt [ Zum quantitativen Einfluß der „inneren Reflexion“ vergl. [ G4, G5, G6, G7 ] ]. - Gleichmaßen können „Rückwandreflexe“ der Probe bei ungünstiger Probengeometrie, z.B. wenn die Probe in Gestalt einer planparallelen Platte gegeben ist, verfälschend auf die Messung des Reflexionsgrades wirken.

3. Messungen in Spektralbereichen „ohne Absorption“ sind zur Gewinnung von Referenzwerten bei Reflexion ohne Phasenänderung erwünscht. Also sind auch Transmissionsmessungen an Proben hinreichend großer effektiver Schichtdicke bzw. entsprechend hoher Nachweisempfindlichkeit zu realisieren, um eine Aussage über die Abwesenheit bzw. tolerierbare Größe der Absorption gewinnen zu können.

4. Um den Integranden der KKT auch außerhalb des (im Einzelfall unterschiedlich gegebenen) experimentellen Meßbereichs darstellen zu können, sind analytische Modell-

funktionen für den Spektralverlauf des Reflexionsgrades in diesen Spektralbereichen zu finden. Da der bei einer gegebenen Frequenz auftretende Phasenwinkel in der Regel die Summe von positiven und negativen Phasenwinkelanteilen aus den verschiedenen Spektralbereichen ist, also als Differenz auftritt, muß die theoretische Modelldarstellung einen hohen Verlässlichkeitsgrad besitzen.

5. Im niederfrequenten Spektralbereich bis herab zu  $\omega = 0$  kann ein optisch-dispersiver Einfluß freier Ladungsträger vorliegen, der in der Modelldarstellung von  $R(\omega)$  dann entsprechend zu berücksichtigen ist. Deshalb ist eine Gleichstromleitfähigkeit in ihrer Existenz entweder auszuschließen oder quantitativ in ihrer mikrophysikalischen Parameterkonfiguration zu bestimmen. Das setzt u. U. die Anwendung mehr als nur einer einzigen galvanischen Messung voraus. Dabei können Kontakt-, Sperrschicht- und Inhomogenitätsphänomene als Störung auftreten bzw. zu Verfälschungen des Resultates führen.

6. In Entsprechung zu Punkt 5. ist im niederfrequenten Spektralbereich die Existenz einer Orientierungspolarisation entweder auszuschließen oder quantitativ in ihrer mikrophysikalischen Parameterkonfiguration zu bestimmen. Das setzt u. U. die Anwendung mehrerer statischer und niederfrequenter Meßmethoden voraus. Dabei können wiederum Sperrschicht- und/oder Inhomogenitätsphänomene als Störung auftreten bzw. zu Ungenauigkeiten führen. Der durch die Orientierungspolarisation auftretende dielektrische Suszeptibilitätsanteil muß i. allg. modellmäßig darstellt und bei der Verwendung von Referenzwerten aus dem Spektralbereich mit wirksamer Orientierungspolarisation berücksichtigt werden.

7. Speziell ist denjenigen Spektralbereichen besondere Beachtung zu schenken, bei denen im untersuchten Material wegen  $n_2 = k_2$  Plasmaresonanz auftritt und überdies  $k_2$  relativ klein ist. Mit  $k_1 = 0$  liegt dann der Reflexionsgrad nahe bei dem Wert Eins, was zu relativ großen Meßfehlern führen kann. Dabei treten dann u. U. Fehler insbesondere dadurch auf, daß der Reflexionsgrad eines verwendeten Vergleichsspiegels nicht genau genug bekannt ist.

Zur quantitativen Bestimmung des Reflexionsgrades stützt man sich meist auf derartige geeichte Vergleichsspiegel, die im Spektrometer an die Stelle der Probe gesetzt werden. Es wurden aber auch optische Spiegelanordnungen vorgeschlagen, die ohne Veränderung der Länge des Lichtweges und ohne Änderung der Einfallswinkel auf die Spiegel direkt das Verhältnis der von der Probe reflektierten Strahlungsintensität zur auf die Probe einfallenden „Null-Intensität“ zu messen gestatten [ G 8 ].

8. Ein zu 7. analoges Problem mit einem Reflexionsgrad nahe bzw. gleich Eins tritt auf, wenn gilt  $\text{Re}[\tilde{\epsilon}_2] < 0$  und zugleich  $\text{Im}[\tilde{\epsilon}_2] = 0$  ist. Speziell im höherfrequenten Spektralbereich liegen u. U. breite Dispersionsgebiete dieser Art vor. In solchen Fällen ist dann  $n_2 = 0$  und es tritt auch bei senkrechter Inzidenz Totalreflexion auf (vergl. oben). - Ein Rückschluß von dem dann etwa zu  $R=1$  gemessenen Reflexionsgrad auf eine vorhandene „metallische“ Absorption wäre hier falsch.

9. Oben wurde das Problem des asymptotischen Verhaltens des Integranden bei dem Anwachsen der Frequenz gegen Unendlich bereits angesprochen. Da deswegen das eigentliche bestimmte Integral im Sinne der KKT nicht existiert, kann wenigstens das uneigentliche bestimmte Integral berechnet werden, wenn  $R(\omega)$  einem Potenzgesetz mit



negativem Exponenten größer Eins folgt (vergl. weiter unten). Die entsprechende Frage nach der Beschränktheit des Integranden bzw. nach der Konvergenz des Integrals erstreckt sich auch auf andere Spektralbereiche, wenn dort Nulldurchgänge von  $R$  auftreten. Also stellt sich auch dort wieder die Frage nach der numerischen Behandlung dieses Falles.

Bei der Verwendung des Einfallsmediums Vakuum, bzw. vergleichsweise Luft unter Normaldruck, mit  $\tilde{n}_1=1$  kann ein solcher Fall auftreten, wenn im Dispersionsverhalten des Materials, also für  $\text{Re}[\tilde{n}_2]$ , ein spektraler Durchgang durch den Wert Eins auftritt. Solche Durchgänge finden in der Nähe von spektral relativ selektiven Absorptionsgebieten in der Regel mindestens zweimal statt. Entscheidend für den Wert des dabei auftretenden Reflexionsgrades ist dann die Größe der hier existierenden Absorption (vergl. die Diskussion weiter unten).

Bei existierender Gleichstromleitfähigkeit einerseits und bei relativ hohen Photonenenergien, bei denen die Valenzelektronen als „frei“ betrachtet werden können, andererseits, tritt in der Nähe der Plasmaresonanz ebenfalls zweimal ein Durchgang von  $\text{Re}[\tilde{n}_2]$  durch den Wert Eins auf. – Ist an diesen spektralen Stellen die Absorption vernachlässigbar klein, so ist der Reflexionsgrad sehr klein bzw. Null und damit  $\ln(R) = -\infty$ . – Eine analoge Situation liegt vor, wenn  $\tilde{n}_1 \neq 1$  ist, jedoch wegen Absorptionsfreiheit  $\tilde{n}_1$  reell ist und,  $\text{Re}[\tilde{n}_2]$  diesen Wert  $n_1$  durchläuft.

Es ist einsichtig, daß generell bei relativ kleinen Werten des Reflexionsgrades eine besonders hohe meßtechnische Genauigkeit gefordert ist, um solche Polstellen des Integranden numerisch korrekt erfassen zu können.

10. Soll die Methode der „subtraktiven KKT“ (vergl. weiter unten) zur Eliminierung des Einflusses des hochenergetischen Spektralausläufers angewandt werden, so ist wenigstens an einer spektralen Stelle eine unabhängige Messung der Phasenwinkeländerung bei der optischen Reflexion notwendig, wenn nicht für eine geeignete Frequenz Absorptionsfreiheit konstatiert werden kann (vergl. oben Punkt 3.). Entsprechende Meßverfahren sind also zusätzlich zu realisieren.

11. Bei der Probenpräparation sind durch hinreichende Glätte und Ebenheit der Oberfläche des zu untersuchenden Materials Streueffekte und Strahlaufweitungen zu vermeiden, zwei Fehlerquellen, die ansonsten das Resultat der Messung verfälschen.

12. Die Voraussetzung der „senkrechten Inzidenz“ der Meßstrahlung muß hinreichend erfüllt sein. Das bedeutet, daß die i. allg. tolerierbaren Abweichungen, die nur mit dem Kosinus des Einfallswinkels von Einfluß sind (vergl. die Fresnelschen Formeln für schiefe Inzidenz) nicht überschritten werden. Dazu muß zunächst Punkt 11. hinreichend erfüllt sein. Ferner muß die Strahldivergenz hinreichend klein gehalten werden, was bei hinreichend großen Proben z.B. mittels zweier off-axis-Parabolspiegel realisiert werden kann.

### IV. 3. Aufteilung des bestimmten Integrals

In der Anwendung der KKT zur „experimentellen“ Bestimmung des Spektrums des Phasenwinkels  $\rho(\omega)$  wird der Reihe nach eine Berechnung des Phasenwinkels für eine diskrete, hinreichend engabständige Folge von betrachteten  $\omega_b$ -Werten durchgeführt, wobei die in einem endlichen spektralen Intervall von  $\omega_{\min}$  bis  $\omega_{\max}$  gemessenen diskreten Werte des Reflexionsgrades  $R(\omega)$  verwendet werden.

Da in der Regel  $\omega_{\min} \neq 0$  ist, teilt man das Integral von 0 bis  $\infty$  zweckmäßigerweise in drei Teile auf:

$$-\pi - \rho(\omega_b) = \underbrace{\int_0^{\omega_{\min}} \dots d\omega}_{I(1)} + \underbrace{\oint_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \dots d\omega}_{I(2)} + \underbrace{\int_{\omega_{\max}}^{\infty} \dots d\omega}_{I(3)} \quad (\text{IV.6})$$

mit der Kurzbezeichnung  $I(1)$   $I(2)$   $I(3)$

Die Polstelle des Integranden bei  $\omega = \omega_b$  liegt wegen der hier verwendeten generellen Voraussetzung  $\omega_{\min} \leq \omega_b \leq \omega_{\max}$  in dem Teilintegral  $I(2)$  [vergl. weiter unten].

#### IV. 3. a) Teilintegral $I(1)$ für den niederfrequenten Bereich

Zunächst ist festzustellen, ob das Material eine endliche Gleichstromleitfähigkeit und/oder eine Orientierungspolarisation besitzt. Ist das Material isolierend und liegt eine Orientierungspolarisation nicht vor, so sollte stets eine Messung der statischen DK erfolgen, denn die Wurzel daraus kann als „statische Brechzahl“ interpretiert und als „Extrapolationswert“ für  $\omega = 0$  benutzt werden. Bei derartigen Materialien liegt dann auch für relativ niedrige Frequenzen Absorptionsfreiheit vor, die reelle Brechzahl ist größer als Eins und die Dispersion wird mit abnehmender Frequenz i.allg. asymptotisch Null. Die statische Brechzahl ist dabei der asymptotische Grenzwert der Brechzahl bei abnehmender Frequenz. In diesem Spektralbereich, der sich bei wachsender Frequenz u.U. bis in den fernen Infrarotbereich erstreckt, beträgt die Phasenänderung bei der optischen Reflexion -180 Grad. Mit weiter wachsender Frequenz, also am anderen Ende dieses Spektralbereichs, steigt die Brechzahl und damit der Reflexionsgrad bis zum Einsatzgebiet der ersten Absorption im Sinne des allgemeinen Dispersionsverhaltens monoton und mit wachsender Steigung an.

Die untere Frequenzgrenze  $\omega_{\min}$  des Meßbereichs sollte zweckmäßiger Weise noch deutlich innerhalb dieses unteren, praktisch absorptionsfreien Spektralbereichs liegen. Mit Hilfe der dort gewonnenen Meßwerte läßt sich dann meist der Spektralverlauf, innerhalb dessen  $R(\omega)$  mit abnehmender Frequenz monoton weiter abnimmt relativ realistisch durch funktionale Approximation modellartig darstellen. Dazu eignet sich i.allg. ein „Oszillatormodell“ mit angepaßten Parametern. Damit kann das Teilintegral  $I(1)$  dann analytisch berechnet werden.

Da mit wachsender Frequenz die ersten Absorptionsgebiete infolge der Anregung von **Fehl- bzw. Störstellen**, durch **Fremdatome** und durch **Gitterschwingungsanregung** etwa oberhalb von Photonenenergien von 0,02 [eV], entsprechend einer Vakuumwellenlänge des Lichtes von ca. 60 [ $\mu\text{m}$ ], auftreten, muß  $\omega_{\min}$  entsprechend niedrig gewählt werden, was entsprechende FIR-Spektromter mit i.allg. Helium-gekühlten Strahlungsdetektoren erfordert.

Roessler [C11] hat darauf aufmerksam gemacht, daß unter den oben genannten Voraussetzungen der Monotonie von  $R(\omega)$  im Spektralbereich des Teilintegrals  $I(1)$  die analytische Funktion  $R(\omega)$  im Integranden von  $I(1)$  gar nicht bekannt zu sein braucht, um mit Hilfe des sogen. „verallgemeinerten Mittelwertsatzes der Integralrechnung“ eine quantita-

tive Aussage von I(1) gewinnen zu können, wenn innerhalb von I(2) mindestens zwei Spektralwerte des Reflexionsgrades durch Messung gegeben sind, bei denen Absorptionsfreiheit besteht. - Analoges gilt für I(3), so daß immer dann, wenn für mindestens zwei betrachtete Frequenzwerte  $\omega_b$  mit  $\omega_{\min} \leq \omega_b \leq \omega_{\max}$  der resultierende Phasenwinkel gleich Null oder -180 Grad konstatiert werden kann, I(1) und I(3) auch direkt bestimmt werden können. - Dieses Vorgehen wird weiter unten ausführlicher erläutert.

Sollte das Material eine **Orientierungspolarisation** besitzen, so muß versucht werden, den dadurch bedingten Anteil an der statischen Brechzahl (sprich an der statischen DK bzw. an der statischen dielektrischen Suszeptibilität) und die entsprechende Relaxationszeit durch Mikrowellen-Messungen zu bestimmen, so daß ein diesbezüglicher Anteil im Spektralbereich von I(1) berechnet und dann bei der Modellierung von  $R(\omega)$  berücksichtigt werden kann. - Auf diese Weise ist dann auch abzuschätzen, ob diese relativ niederfrequente dielektrische Anregung den Phasenwinkel des Reflexionsfaktors bzw. damit auch die optischen Konstanten für  $\omega_{\min} \leq \omega_b \leq \omega_{\max}$ , also bei den höheren Frequenzen, noch nennenswert beeinflusst.

Besitz das Material eine endliche **Gleichstromleitfähigkeit**, so ist die modellhafte analytische Darstellung von  $R(\omega)$  im Bereich von I(1) problematischer, denn diese hängt von der „Art“ der Stromleitung durch freie Ladungsträger ab:

a) Bei Metallen sind es in der Regel freie Elektronen und die optischen Konstanten lassen sich im Sinne der quantenmechanisch adaptierten Drude-Theorie berechnen, wenn dabei alle höheren Anregungs- bzw. Absorptionsprozesse in ihrer dielektrischen Wirkung in einer reellen und spektral konstanten „Gitter-DK“  $\epsilon_G$  zusammengefaßt werden können. Die in der Drude-Theorie auftretenden Parameter:

N = Konzentration der freien Ladungsträger,  
 $m^*$  = deren effektive Masse und  
 $\tau$  = deren Stoßzeit

können aus der Gleichstromleitfähigkeit und mittels des Hall-Effektes über die Bestimmung der Beweglichkeit ermittelt werden.

Die effektive Masse und die Stoßzeit legen zusammen mit der Gitter-DK fest, in welchem Spektralbereich die Plasmaresonanz und die Durchgänge von  $\text{Re}[\tilde{n}_2(\omega)] = n_1$  liegen (vergl. die Diskussion oben). - Auf eine Gesamtdiskussion des Suszeptibilitätsbeitrages der freien Ladungsträger im Sinne der Drude-Theorie soll hier verzichtet werden, sie ist an anderer Stelle hinreichend dargestellt {vergl. z.B. [ G 4, G 9 ] }.

Beruht die Gleichstromleitfähigkeit, wie insbesondere bei Halbleitern möglich, auf der Existenz mehrerer Sorten von freien Elektronen und/oder Löchern, so liefert jede Sorte einen spezifischen optischen Suszeptibilitätsbeitrag, die Zahl der Parameter steigt entsprechend an und deren getrennte experimentelle Bestimmung dürfte i.allg. relativ aufwendig sein.

Bei freien Trägern in Halbleitern tritt häufig zusätzlich der optische Anregungsmechanismus auf, der zu einem sogen. „**Intrabandübergang**“ der freien Elektronen bzw. der freien Löcher führt. Dadurch entstehen teils relativ selektive, teils aber auch ausge dehnte Absorptionsgebiete und entsprechende Dispersionsbeiträge, die u.U. relativ lang-

wellig und damit im Spektralbereich des Integrals I(1) liegen können. Dabei können mehrere Intradband-Absorptionsbanden nebeneinander und/oder in Überlappung auftreten. Eine Modellierung der entsprechenden Beeinflussung des Reflexionsgrades ist zwar aufgrund der Kenntnis der Bandstruktur und der Besetzungsverhältnisse der beteiligten Bänder möglich (vergl. z.B. [G10]), es bleibt aber die Frage offen, mit welcher Genauigkeit dies geschehen kann.

Liegt die Frequenz  $\omega_{\min}$ , d.h. die untere Meßgrenze zu hoch, d.h. bereits bei endlicher Absorption des Materials, das im übrigen keine Gleichstromleitfähigkeit besitzen soll, so kann  $R(\omega)$  nicht mehr nur mit dem niederfrequenten Ausläufer der Brechzahl modelliert werden, wie sie weit unterhalb der klassischen Oszillator-Resonanzabsorption und/oder unterhalb des klassischen Dämpfungsmaximums bei Orientierungspolarisation gegeben ist. Die komplexe DK muß vielmehr in diesem Zwischenbereich, der sich nun zwischen der akzeptablen Frequenz der „unteren Absorptionsgrenze“  $\omega_{\text{UAG}}$  und  $\omega_{\min}$  aufgetan hat, nach Real- und Imaginärteil aufgrund der Absorptionsursachen und unter Verwendung einer u.U. komplexen relativen Einbettungs-DK  $\tilde{\epsilon}_G$  vollständiger modelliert werden. Man hat damit also von Teilintegral I(1) am oberen Ende seines Frequenzbereichs gewissermaßen noch ein spezifisches Teilintegral abzuspalten, dessen  $R(\omega)$ -Funktion weit schwieriger, weil unter zahlreicheren Annahmen und mit mehr Parametern als Modellfunktion analytisch darzustellen ist.

#### IV. 3. b) Teilintegral I(2) für den Meßbereich von $R(\omega)$

Die Durchführung der numerischen Integration des Teilintegrals I(2) der KKT im Frequenzbereich der Meßwerte, d.h. im Intervall  $\omega_{\min} \leq \omega \leq \omega_{\max}$  und damit unter Berücksichtigung der Polstelle bei  $\omega = \omega_b$ , wurde oben bereits angegeben und diskutiert, so daß hier darauf verwiesen werden kann.

#### IV. 3. c) Teilintegral I(3) für den höherfrequenten Bereich

Der „höherfrequente“ Spektralbereich umfaßt die Frequenzen oberhalb der oberen Meßgrenze, d.h. oberhalb von  $\omega_{\max}$ , bis Unendlich. Es bleibt dabei zu unterscheiden, ob darin noch wesentliche Absorptionsgebiete auftreten oder nicht.

i) Voraussetzung:  $\omega_{\max}$  überschreitet die Frequenzen aller Absorptionsgebiete

Unter dieser Voraussetzung liegt im gesamten Integrationsbereich von I(3) praktisch Absorptionsfreiheit vor und die reelle Brechzahl nähert sich aufgrund des generellen Dispersionsverhaltens der Materie „von unten“ dem Wert Eins. Der Reflexionsgrad sinkt damit in diesem Bereich monoton auf den Wert Null und der Funktionswert von  $\ln[R(\omega)]$  geht mit wachsender Frequenz gegen minus Unendlich. Damit ist der Integrand im Integrationsbereich im Limes  $\omega \rightarrow \infty$  nicht mehr beschränkt. Das „eigentliche“ bestimmte Integral existiert also nicht. Es bedarf aber einer näheren Diskussion, ob der gesamte Integrand nicht aber doch im Limes  $\omega \rightarrow \infty$  konvergiert. In einem solchen Fall existiert das sogen. „uneigentliche Integral“, dessen Wert angegeben werden kann.

Das entscheidende Kriterium für die Konvergenz des Integranden ist die Art der Funktion, mit der der Reflexionsgrad mit wachsender Frequenz abnimmt. Liegt ein exponentieller Abfall vor, so existiert keine Konvergenz, handelt es sich aber um eine Potenzfunktion von der Form

$$R(\omega) = R(\omega_{\max})^* (\omega_{\max}/\omega)^\alpha \quad \text{mit } \alpha > 1 \text{ und } \omega_{\max} \leq \omega \leq \infty \quad (\text{IV/7})$$

so ist Konvergenz gegeben und das uneigentliche bestimmte Integral existiert und kann angegeben werden.

Es sei bemerkt, daß die Dispersionstheorie nach Drude für freie Elektronen einen hochenergetischen Ausläufer des Reflexionsgrades mit dem Exponenten  $\alpha = 4$  liefert {vergl. z.B. [D1] oder [G9]}, wenn die Frequenz signifikant größer ist als die Plasmaresonanzfrequenz, die sich ihrerseits mit der DK des Vakuums (also  $\tilde{\epsilon}_G = 1$ ) ergibt. Da im hochenergetischen Spektralbereich die Photonenenergien signifikant oberhalb der Bindungsenergie aller Valenzelektronen im Gitterverbund liegen, erscheint es gerechtfertigt, alle Valenzelektronen als „frei“ und als eingebettet in ein Medium mit der relativen DK Eins zu betrachten. Eine solche Situation ist typischerweise für Photonenenergien oberhalb von etwa 10 [eV] bis 20 [eV] gegeben. - Umgekehrt bedeutet dies, daß die obere Meßgrenze  $\omega_{\max}$  entsprechend hohe Werte besitzen muß, damit I(3), wie gleich folgend angegeben wird, berechenbar ist.

Man kann aber auch bei der I(3)-Berechnung den Exponenten  $\alpha$  als Anpassungsparameter noch offen lassen, wenn denn eine Möglichkeit existiert, den Wert von I(3) anderweitig gewinnen zu können (vergl. weiter unten). Der Wert des Exponenten ließe sich dann rückwärts individuell für das betrachtete Material bestimmen. Gleichmaßen kann der Exponent eine individuelle Anpassung erfahren, wenn die obere Meßgrenze so hoch ist, daß  $R(\omega)$  noch ein Stück in diesem absorptionsfreien Dispersionsausläufer verfolgt werden kann.

Die Größe von I(3) wird unter der Voraussetzung der Gültigkeit von Gl. (IV/7) wie folgt gewonnen, wobei kein Hauptwertintegral auftritt und mit einer partiellen Integration gearbeitet wird:

Die Ausgangsgleichung lautet [vergl. (III/3)], wobei  $R(\omega)$  nur bis auf einen konstanten, in I(1), I(2) und I(3) gemeinsamen Faktor angegeben zu werden braucht (vergl. oben):

$$I(3) = \frac{\omega_b}{\pi} \int_{\omega_{\max}}^{\infty} \frac{\ln[R(\omega)]}{\omega^2 - \omega_b^2} \cdot d\omega \quad \text{mit } \omega_b < \omega_{\max} \quad (\text{IV/8})$$

mit (IV/7) ergibt sich daraus

$$I(3) = \frac{\omega_b}{\pi} \int_{\omega_{\max}}^{\infty} \frac{\ln[R(\omega_{\max})] + \alpha \ln\left(\frac{\omega_{\max}}{\omega}\right)}{\omega^2 - \omega_b^2} \cdot d\omega \quad (\text{IV/9})$$

und nach einigen Umformungen und Rechnungen erscheint als Resultat (vergl. die Ausführungen im Anhang):

$$I(3) = -\frac{1}{2\pi} \ln[R(\omega_{\max})] \cdot \ln\left[\frac{1-p}{1+p}\right] - \frac{\alpha}{\pi} \sum_{\eta=0}^{\infty} \frac{p^{(2\eta+1)}}{(2\eta+\eta)^2} \quad (\text{IV/10})$$

mit  $p = \omega_b/\omega_{\max}$  und  $\eta$  hier als Laufzahl.

Auf die Voraussetzung  $p < 1$  sei nochmals hingewiesen, denn für  $p \geq 1$  liegt keine Konvergenz der in (IV/10) auftretenden unendlichen Reihe vor.

Da dem Teilintegral I(3) zur Erfassung des hochenergetischen Ausläufers des Reflexionsgrades in dieser allgemeinen Form eine besondere Bedeutung zukommt, erscheint es informativ, das Resultat der Gl. (IV/10) auch in graphischer Form zu präsentieren. Abb. IV.3/1 zeigt in diesem Sinne Kurvenverläufe von I(3) als dem dadurch gegebenen Anteil der Phasenänderung bei der Reflexion in Abhängigkeit von dem Parameter  $p$  zwischen  $p=0$  und  $p=0,99$ , wobei die 5 gezeigten Kurven jeweils für unterschiedliche Werte von  $R(\omega_{\max})$  von 0,1 (untere Kurve) bis 0,9 (obere Kurve) in Abständen von 0,2 gelten. - Für den Exponenten  $\alpha$  wurde dabei der Wert  $\alpha = 4$  gewählt.

Stellt man sich vor,  $\omega_{\max}$  entspricht einer Photonenenergie von 15 [eV], so entspricht  $p=0,99$  einer betrachteten Photonenenergie von 14,85 [eV] und  $p=0,01$  einer betrachteten Photonenenergie von 0,015 [eV], die nahe einem „brauchbaren“ Wert von  $\omega_{\min}$  liegen würde. Der damit in Auge gefaßte spektrale Meßbereich bzw. der spektrale Bereich, für den mittels der KKT der Phasenwinkel  $\rho(\omega)$  berechnet werden kann, entspricht damit

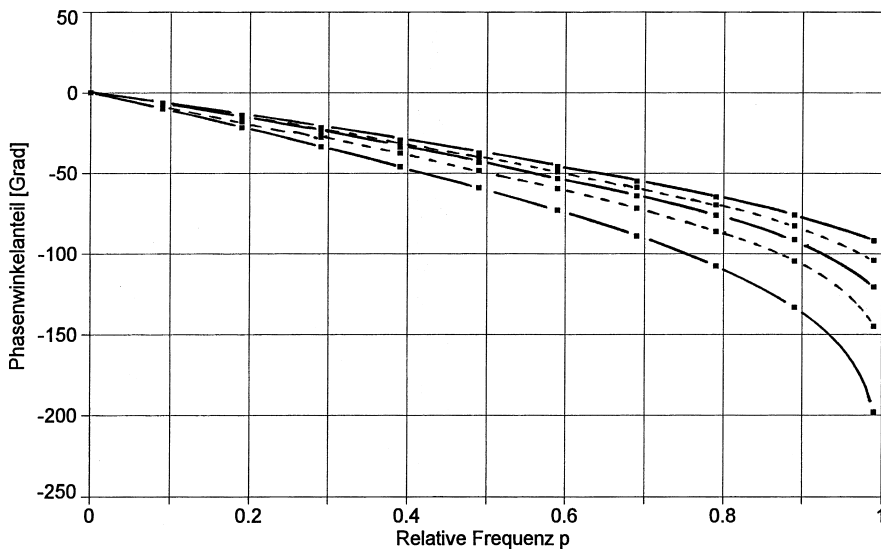


Abb. IV.3/1 Anteil am Phasenwinkel des Reflexionsfaktors aus dem Teilintegral I(3) der Kramers-Kronig-Transformation nach Gl. (IV/10) mit  $R(\omega) = R(\omega_{\max}) (\omega_{\max}/\omega)^4$   
Integrationsbereich  $\omega_{\max}$  bis  $\infty$ ;

Abszisse ist die relative Frequenz  $p = \omega/\omega_{\max}$   
Kurvenparameter ist der Reflexionsgrad  $R(\omega_{\max})$

mit  $R(\omega_{\max}) = 0,1$  für die untere Kurve,

$R(\omega_{\max}) = 0,9$  für die obere Kurve und

$\Delta R(\omega_{\max}) = 0,2$  von Kurve zu Kurve

Zur Erläuterung siehe Text

einem realistischen Fall, der in der Regel alle spektralen Absorptionsgebiete eines Festkörpers erfaßt.

Es sei nochmals betont, daß sich bei der direkten numerischen Integration von  $I(3)$  nach Gl. (IV / 8) unter Einsatz der Potenzfunktion für  $R(\omega)$  nach Gl. (IV/7) keine(!) Konvergenz ergibt, wenn man auch die obere Integrationsgrenze numerisch immer weiter in die Höhe treibt und/oder den Exponenten  $\alpha$  erhöht.

Die Existenz des Integrals  $I(3)$ , wenn auch nur als "uneigentliches" bestimmtes Integral und damit unter der Voraussetzung der spektralen Abhängigkeit des Reflexionsgrades in der Form einer Potenzfunktion proportional zu  $1/\omega^\alpha$  mit  $\alpha > 1$  ist insofern bemerkenswert, als man dies bei dem mit wachsender Frequenz erfolgenden quasi exponentiellen Anstieg von  $\ln[R(\omega)]$  auf den Wert minus Unendlich nicht erwartet hätte, denn der Anstieg des Nenners des Integranden erscheint daneben relativ langsam, da er "nur" mit  $\omega^2$  erfolgt.

Die vorausgesetzte Potenzfunktion in der Frequenzabhängigkeit des Reflexionsgrades ist nicht nur in Übereinstimmung mit der „klassischen“ atomistischen Dispersionstheorie, sondern erscheint in jedem Fall als eine hinreichende Näherung aus der Sicht des notwendigen asymptotischen Überganges der DK in den Wert 1 mit immer weiter wachsender Frequenz bzw. steigender Photonenenergie über den eigentlichen optischen Spektralbereich hinaus, also oberhalb von etwa 15 [eV] bis 25 [eV] Photonenenergie, dem sich schließlich der Röntgenstrahlungsbereich anschließt.

ii ) Voraussetzung:  $\omega_{\max}$  überschreitet die Frequenzen aller Absorptionsgebiete nicht

Aus experimentellen bzw. meßtechnischen Gründen liegt die obere Meßgrenze  $\omega_{\max}$  in den meisten Laboratorien<sup>\*)</sup> wohl nicht so hoch im Bereich von Photonenenergien, die oberhalb aller Absorptionsgebiete angesiedelt sind. Bezeichnet man eine an sich „optimale“ untere Grenze des bestimmten Integrals  $I(3)$  mit  $\omega_{\text{OAG}}$  („OAG“ für „obere Absorptionsgrenze“) so bleibt zwischen  $\omega_{\max}$  und  $\omega_{\text{OAG}}$  ein bezüglich des Reflexionsgrades unbekanntes Spektralgebiet bzw. ein Teilintegral, für dessen Integranden man versuchen muß,  $R(\omega)$  unter Berücksichtigung beider optischen Konstanten einigermaßen realistisch zu modellieren. Zwei unterschiedliche Anregungsmechanismen kommen dabei in Frage:

1. Interbandanregungen der Elektronen und
2. Freisetzung von Elektronen aus Bandzuständen.

Dazu kann man versuchen, den Real- und Imaginärteil der DK unter Bezug auf den erwarteten Anregungsmechanismus modellartig zu berechnen. Bei Interbandanregungen kann dies bei Kenntnis der Bandstruktur des Materials (u.U. ihrerseits nur theoretisch berechnet, aber im Bereich niedrigerer energetischer Übergänge durch das Experiment verifiziert), der Art des optischen Überganges (direkt oder indirekt; erlaubt oder verboten; Art der van Hooft - Singularität usw.) und der Besetzungsverhältnisse der Bänder bei der

---

<sup>\*)</sup>Die wünschenswerte quantitative Reflexionsspektroskopie bis sogar 10000 [eV] hinauf kann u.U. beim Elektronen-Synchrotron BESSY in Berlin realisiert werden, weil hier eine hinreichend intensive, kontinuierliche und überdies in der abgegebenen Strahldichte quantifizierte Strahlungsquelle verfügbar ist.

gegebenen Temperatur gelingen, wobei man sich meist insofern auf die unterhalb von  $\omega_{\max}$  gefundenen Ergebnisse insofern stützen kann, als „nur“ eine „Anschlußmodellierung“ nötig ist. Typischerweise sind derartige Absorptionsstrukturen spektral relativ stark unsymmetrisch und der Abfall der „Dämpfung“ in den Flanken erfolgt meist steiler, als es etwa in der Absorptionsbande eines klassischen Oszillators nach Maßgabe seiner Relaxationszeit. - Auf Modellrechnungen zur Interbandanregung von Halbleitern in einem die Fundamentalabsorption vollständig umfassenden Spektralbereich ( s. [G2] , dort am Beispiel der Mischkristallreihe  $\text{Ge}(1-x)\text{Si}(x)$  gezeigt ) und die dabei erzielte gute Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren, sei hingewiesen.

Zu den im hohen UV-Bereich relevanten Interband-Anregungsprozessen gehören auch Elektronenanregungen aus tieferen Bändern, die z. B. der atomaren d-Schale zuzurechnen sind. So treten z.B. bei Germanium entsprechende selektive Absorptionsgebiete in der Umgebung von ca 15 [eV] Photonenenergie auf. Silizium zeigt andererseits eine solche hochenergetische Anregung nicht.

Bei der vollständigen Freisetzung von Elektronen im Festkörper aus ihrem Bindungszustand, vergleichbar mit der Atom-Ionisierung, kann u.U. eine Modelldarstellung mit einem klassischen Oszillator genügen, der eine spektral unsymmetrische Dämpfung besitzt.

Bei der adäquaten Modellierung des Spektralverlaufs des Reflexionsgrades in dem sich unmittelbar an die obere Meßgrenze anschließenden Spektralbereich ist dann ab einer geeignet zu wählenden oberen Frequenzgrenze das verbleibende Teilintegral wieder als uneigentliches  $I(3)$ -Integral zu berechnen mit dem entsprechenden Potenzabfall des Reflexionsgrades nach dem Potenzgesetz mit dem Exponenten  $\alpha = 4$ .

Es bleibt noch darauf hinzuweisen, daß die Modellierungen des Reflexionsgrades in den Übergangsbereichen vergleichsweise von geringerem Einfluß auf den Spektralverlauf des Phasenwinkels im betrachteten Spektralbereich zwischen den Meßgrenzen ist, da die Gewichtsfunktion des Integranden dominierend groß nur „in der Nähe“ von der jeweils betrachteten Frequenz  $\omega_b$  ist.

Abb. IV.3/2 zeigt zur Veranschaulichung der relativen Lage der hier diskutierten Spektralbereiche graphisch eine korrespondierende Einteilung der Frequenzskala.

**Abschließend zu Abschnitt IV** bleibt die Frage offen, ob mit der Summe der drei (oder vier bzw. fünf) Teilintegrale der Phasenwinkel richtig bestimmt worden ist bzw. ob die verwendeten Modellierungen von  $R(\omega)$  in  $I(1)$  und  $I(3)$  ( und gegebenenfalls in den Übergangsbereichen mit Absorption für  $\omega_{\text{UAG}} \leq \omega \leq \omega_{\min}$  bzw.  $\omega_{\max} \leq \omega \leq \omega_{\text{OAG}}$  ) tauglich sind. Zur Klärung eignen sich

- a) die Berechnung der statischen Brechzahl bei fehlender Gleichstromleitfähigkeit (mit bzw. ohne Berücksichtigung von Orientierungspolarisation)
- b) die Berechnung des Phasenwinkels für eine betrachtete Frequenz  $\omega_b$  , bei der keine Absorption vorliegt, so daß sich der Phasenwinkel zu -180 Grad bzw. Null ergeben muß, und
- c) die Vermessung des Phasenwinkels bei einer bestimmten Frequenz auf anderem Wege.



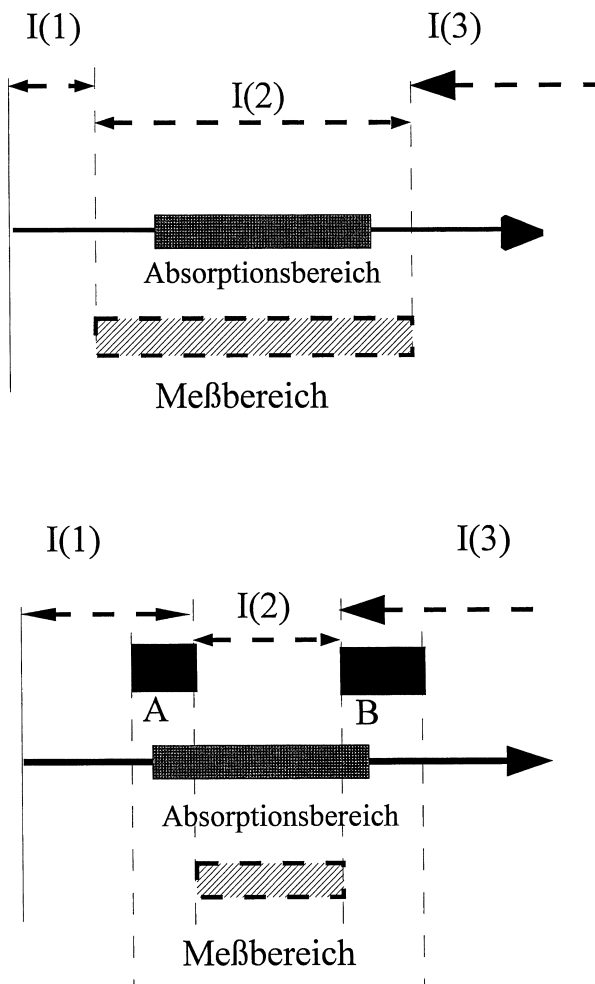


Abb. IV.3/2 Skizze zur Erläuterung der relativen Lage der drei Teilintegrale der KKT  $I(1)$ ,  $I(2)$  und  $I(3)$  auf der Frequenzskala in Relation zum Gesamtspektralbereich der Absorption:

- Optimale relative Lage: Der Meßbereich des Reflexionsgrades von  $\omega_{\min}$  bis  $\omega_{\max}$  umfaßt die Absorptionsgebiete vollständig.
  - Bei eingeschränktem Spektralbereich der Messung des Reflexionsgrades treten die Bereiche A und B erschwerter individueller Modellbildung für den Reflexionsgrad auf.
- Zur näheren Kennzeichnung der Frequenzparameter siehe Text.

Alle derartigen Referenzwerte nach Punkt c können auch in Verbindung mit der Methode der sogen. „subtraktiven KKT“ als „Gegenprobe“ Verwendung finden.

Diese Methode der subtraktiven KKT wird im folgenden Kapitel vorgestellt.

#### IV. 4. Subtraktive KKT

Die bei der Übertragung der KKT auf den komplexen Reflexionsfaktor auftretende mangelnde Konvergenz des KKT-Integrals zur Bestimmung des Phasenwinkels bzw. die verbleibende Divergenz des "eigentlichen" bestimmten Teilintegrals I(3) hat dazu geführt, die "subtraktive KKT (SKKT)" zu formulieren ( R. K. Ahrenkiel 1971/72, s. [ C4 ] ). Kennt man nämlich wenigstens für *eine* Frequenz  $\omega_{\text{ref}}$  den Phasenwinkel  $\rho_{\text{ref}}$ , so läßt sich dieser als "Referenz"-Wert so verwenden, daß sich der Ausläufer von  $R(\omega)$  mit wachsendem  $\omega$  gegen Unendlich aus der Rechnung eliminiert. Man bildet dabei in der Darstellung der KKT die Differenz  $\Delta\rho = \rho(\omega_b) - \rho(\omega_{\text{ref}})$  in der Form

$$\Delta\rho = \rho(\omega_b) - \rho(\omega_{\text{ref}}) = -\frac{\omega_b}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln[R(\omega)]}{\omega^2 - \omega_b^2} \cdot d\omega + \frac{\omega_{\text{ref}}}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln[R(\omega)] \cdot d\omega}{\omega^2 - \omega_{\text{ref}}^2} \quad (\text{VI/11})$$

Da sich die in beiden bestimmten Integralen, bzw. in den beiden Teilintegralen I(3), enthaltenen „kritischen“ hochenergetischen Ausläufer der Integranden in erster Näherung gegenseitig aufheben, wenn die beiden Frequenzen  $\omega_b$  und  $\omega_{\text{ref}}$  hinreichend weit unterhalb von  $\omega_{\text{max}}$  liegen, kann man die obere Integrationsgrenze von dem Wert unendlich auf einen geeigneten Wert  $\omega_{\text{OIG}}$  absenken und zusammenfassend in Auflösung nach  $\rho(\omega_b)$  schreiben:

$$\rho(\omega_b) = \frac{\omega_b}{\omega_{\text{ref}}} * [\rho(\omega_{\text{ref}}) + \pi] - \frac{\omega_b}{\pi} (\omega_b^2 - \omega_{\text{ref}}^2) \int_0^{\omega_{\text{OIG}}} \frac{\ln[R(\omega)] \cdot d\omega}{(\omega^2 - \omega_b^2)(\omega^2 - \omega_{\text{ref}}^2)} - \pi \quad (\text{IV/12})$$

$$\text{für } \omega_{\text{OIG}} \gg \omega_{\text{ref}} \quad \text{und} \quad \omega_{\text{OIG}} \gg \omega_b$$

Damit ist also das Konvergenzproblem der KKT in ihrer Übertragung auf den komplexen Reflexionsfaktor eliminiert und zugleich die Genauigkeit bei der Berechnung von  $\rho(\omega_b)$  in entscheidender Weise verbessert. Letzteres liegt nicht zuletzt an der noch stärker auf den Spektralbereich um  $\omega_b$  lokalisierten Gewichtsfunktion von  $\ln[R(\omega)]$  im Integranden von Gl. (IV/12) in der Form

$$1/[(\omega^2 - \omega_b^2) * (\omega^2 - \omega_{\text{ref}}^2)].$$

Der gesamte Spektralbereich des nunmehr auftretenden bestimmten Integrals von Null bis  $\omega_{\text{OIG}}$  wird zur numerischen Behandlung, in analoger Weise wie oben ausgeführt, wieder in entsprechende Teilintegrale I(1), I(2) und I(3) aufgespalten, wobei jetzt  $\omega_{\text{OIG}}$  in I(3) als obere Integrationsgrenze auftritt. Für die Gewinnung der Teilintegrale gilt die oben bereits geschilderte Vorgehensweise unter Verwendung der Meßwerte für I(2) und die Verwendung von Modellfunktionen sowohl für I(1) und das hier „verkürzte“ I(3).

Der Vorschlag von R. K. Ahrenkiel ( vergl. [C4] ), das unbekannte Spektrum des Reflexionsgrades in I(1) und I(3) durch spektral *konstante* Funktionen mit dem Wert

$R(\omega_{\min})$  bzw.  $R(\omega_{\max})$  zu ersetzen, ist jedoch, wie eigene Nachrechnungen und Vergleiche mit experimentellen Daten ergeben haben, nicht generell brauchbar, denn es treten u.U. gravierende Fehler auf. Das ist insbesondere in den Fällen verständlich, bei denen  $\omega_{\min}$  und/oder  $\omega_{\max}$  relativ nahe oder sogar innerhalb des Absorptionsgebietes liegen, so daß dort noch merkliche Dispersion vorhanden ist. Die entsprechenden Teilintegrale I(1) und I(3) heben sich dann nicht mehr hinreichend weg, da wegen der unterschiedlichen Frequenzlage von  $\omega_b$  und  $\omega_{\text{ref}}$  die darin auftretenden Gewichtungsfaktoren verschieden sind.

Wenn ein Referenzwert  $\rho(\omega_{\text{ref}})$  mit  $\omega_{\min} \leq \omega_{\text{ref}} \leq \omega_{\max}$  nicht zur Verfügung steht, so bietet es sich bei Halbleitern mit der Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_0 \cong 0$  an, speziell die statische DK ins Auge zu fassen. Da bei  $\omega = 0$  dann i.allg. Absorptionsfreiheit und eine relativ hohe reelle DK größer als  $(n_1)^2$  gegeben sind, gilt für den Phasenwinkel mit hoher Genauigkeit  $\rho(\omega_{\text{ref}} = 0) = -180^\circ$  (vergl. oben).

Nach einem weiteren Vorschlag von R. K. Ahrenkiel (vergl. [C4.] ) kann man dann, wenn ein genauer(!) Referenzwert  $\rho(\omega_{\text{ref}})$  mit  $\omega_{\min} \leq \omega_{\text{ref}} \leq \omega_{\max}$  fehlt, zunächst mit einem ungenauen oder sogar nur „geschätzten“ Referenzwert  $\rho(\omega_{\text{ref}})$  innerhalb des spektralen Intervalls  $\omega_{\min}$  und  $\omega_{\max}$  beginnen und dann später daran eine additive Winkelkorrektur dadurch anbringen, daß man bei isolierenden Halbleitern die bisher gewonnene Funktion  $\rho(\omega_b)$  in linearer Form auf  $\rho(\omega=0)$  extrapoliert und die Differenz zwischen diesem extrapolierten Wert und dem erwarteten Wert  $\rho(\omega=0) = -180$  Grad als additive Korrekturgröße verwendet (vergl. dazu auch die Ausführungen zu den Ergebnissen im konkreten Fall im Abschnitt V).

#### IV. 5 . Ersatz von Teilintegralen durch Mittelwerte

Aus der Sicht der oben im Abschnitt IV.3 diskutierten Existenz des Teilintegrals I(3) wenigstens als uneigentliches Integral bei der angenommenen Potenzfunktion von  $R(\omega)$  gewinnen die Überlegungen von D. M. Roessler ( s. [C11] ) an Bedeutung, sowohl das Integral I(1) als auch das Integral I(3) durch einen Mittelwert zu ersetzen. Grundlage dieses Vorschlages ist die Anwendung des “verallgemeinerten Mittelwertsatz der Integralrechnung” auf diese beiden Teilintegrale der KKT.

Die Aussage des Mittelwertsatzes lautet: Ist der Integrand das Produkt zweier Funktionen  $g(x)$  und  $h(x)$  und sind beide Funktionen über dem Integrationsintervall stetig und je für sich integrierbar (also auch beschränkt), ist ferner

$h(x) \geq 0$ , so gilt

$$\int_a^b g(x) h(x) dx = g(x_0) \int_a^b h(x) dx \quad (\text{IV/13})$$

mit  $a < x_0 < b$ ;  $g(x) \geq 0$ .

Die KKT wird nun hier in der Form ( III / 3 ) verwendet und man wählt die Zuordnung :

$$\begin{aligned} g(\omega) &= [1/(2\pi)] \ln [R(\omega)] \\ h(\omega) &= 2 \omega_b / (\omega^2 - \omega_b^2) \end{aligned} \quad (\text{IV/14})$$

Da die Nullstelle des Nenners mit  $\omega = \omega_b$  weder im Integrationsintervall von I(1) noch von I(3) liegt (vergl. oben die entsprechende Festlegung), so ist bei I(1) und I(3) kein Hauptwertintegral mehr im Spiel. Ferner ändert  $h(\omega)$  im Integrationsintervall sein Vorzeichen nicht und ein insgesamt negatives Vorzeichen kann herausgezogen werden. Somit kann der erweiterte Mittelwertsatz der Integralrechnung in den beiden Fällen angewandt werden. Man erhält also:

$$I(1) = [1/(2\pi)] * \ln [R(\omega_o)] * 2 \omega_b \int_0^{\omega_{\min}} d\omega / (\omega^2 - \omega_b^2) \quad (IV/15)$$

und daraus

$$I(1) = - [(1/(2\pi)) * \ln [R(\omega_o)] * \ln |(\omega_b + \omega_{\min}) / (\omega_b - \omega_{\min})|]$$

mit  $0 < \omega_o < \omega_{\min}$

In analoger Weise erhält man

$$I(3) = + [(1/(2\pi)) * \ln [R(\omega_b)] * \ln |(\omega_b + \omega_{\max}) / (\omega_b - \omega_{\max})|] \quad (IV/16)$$

Im Vergleich mit Gl. (IV/15) ist in Gl. (IV/16) der Frequenzwert  $\omega_k$  an die Stelle von  $\omega_o$  getreten und es gilt die Relation:

$$\text{mit } \omega_{\max} < \omega_k < \infty .$$

Die in (IV/15) und (IV/16) auftretenden unbekannten Faktoren

$$\begin{aligned} A &= - \ln [R(\omega_o)]/2\pi \\ B &= + \ln [R(\omega_k)]/2\pi \end{aligned} \quad (IV/17)$$

werden nun durch Wahl (mindestens) zweier „betrachteter“ Frequenzwerte (also als  $\omega_b$ -Werte)

$$\omega_1 \quad \text{und} \quad \omega_2 \quad \text{im Intervall} \quad \omega_{\min} \quad \text{bis} \quad \omega_{\max} \quad (IV/18)$$

bestimmt, bei denen nach stattgefundener Messung anderer Art die Absorption des Materials zu Null erscheint und damit der Phasenwinkel  $\rho=0$  bzw.  $= -180^\circ$  beträgt. Hierzu bieten sich insbesondere zwei Frequenzwerte im unteren Bereich des Intervalls  $\omega_{\min}$  bis  $\omega_{\max}$  an, bei denen die Absorption noch nicht (meßbar) eingesetzt hat (vergl. oben).

Die Bestimmung der beiden Größen A und B gelingt dann unschwer mit Hilfe des jetzt gültigen Gleichungspaares:

$$(IV/19)$$

$$\begin{aligned} A \ln |(\omega_{\min} + \omega_1) / (\omega_{\min} - \omega_1)| + I(2, \omega_1) + B \ln |(\omega_{\max} + \omega_1) / (\omega_{\max} - \omega_1)| &= 0 \text{ bzw. } = \pi \\ A \ln |(\omega_{\min} + \omega_2) / (\omega_{\min} - \omega_2)| + I(2, \omega_2) + B \ln |(\omega_{\max} + \omega_2) / (\omega_{\max} - \omega_2)| &= 0 \text{ bzw. } = \pi \end{aligned}$$

Bei jetzt bekannten Größen A und B läßt sich der Spektralverlauf des Phasenwinkels durch sukzessive Wahl von  $\omega_b$  - Werten gewinnen mittels Verwendung der Beziehung

$$(IV/20)$$

$$-[\rho(\omega_b) + \pi] = A \ln |(\omega_{\min} + \omega_b) / (\omega_{\min} - \omega_b)| + I(2, \omega_b) + B \ln |(\omega_{\max} + \omega_b) / (\omega_{\max} - \omega_b)|$$

bei numerischer Berechnung von  $I(2, \omega_b)$  mit  $\omega_b$  im Intervall  $\omega_{\min}$  bis  $\omega_{\max}$ , wie oben diskutiert.

## V Anwendung der KKT im konkreten Fall

Die Anwendung der KKT im konkreten Fall soll beispielhaft an drei Substanzen vorgestellt werden. Im ersten Fall handelt es sich um eine Modellsubstanz, die in ihrem Dispersionsverhalten numerisch berechnet ist, so daß neben dem spektralen Reflexionsgrad auch bereits das exakte Resultat der KKT, nämlich die Spektren von Phasenwinkel, der optischen Konstanten bzw. von Real- und Imaginärteil der DK bekannt sind. Das bietet die Möglichkeit, die Tragfähigkeit und die Genauigkeit der KKT in sich konsistent und genau überprüfen zu können. Würden Abweichungen auftreten, so könnten sie im Rechengang genau „lokalisiert“ werden und einer Diskussion zugeführt werden. - Bei dieser Modellsubstanz handelt es sich um einen klassischen Oszillator, der in einem Medium bekannter „Hochfrequenz-DK“ suspendiert ist.

Das zweite konkrete Beispiel bezieht sich auf Silizium als einkristalliner Element-Halbleiter, über den als „klassisches“ elektronisches und optoelektronisches Material eine größere Menge experimenteller Daten vorliegt und für den eine brauchbare Modellierung der gesamten Interbandanregung zwischen ca. 1 [eV] und 20 [eV] Photonenenergie gefunden wurde. Die hohe präparative Reinheit der Proben, an denen die optischen bzw. dielektrischen Messungen bereits etwa seit 1945 durchgeführt wurden, garantiert eine gewisse Vergleichbarkeit der Ergebnisse ( s. Literaturgruppe [Fx] ).

Das dritte Material ist ein „moderner“ Farbstoffkristall mit spezifischer supramolekularer Struktur. Es handelt sich dabei um den Streptopolymethinfarbstoff

1,7-Bis(dimethylamino)heptamethin ( $\text{BDH}^+$ ) hexafluorophosphat ( $\text{PF}_6^-$ ),

(hier abgekürzt mit „BDH-HFP“), dessen spektraloptische Eigenschaften insofern bemerkenswert erscheinen, als das Spektrum der optischen Konstanten eine Darstellung des Dispersionsverhaltens mit auffällig wenigen Absorptionsmechanismen, d.h. mit ungewöhnlich wenigen Parametern, ermöglicht und das in dem weiten Spektralbereich vom IR ausgehend bis ins UV. Dabei wurden die optischen Konstanten mit Hilfe der KKT aus dem optischen Reflexionsgrad bei senkrechter Inzidenz bestimmt ( s. Literaturgruppe [Hx], dabei insbesondere [H1] ). Da der BDH-HFP-Einkristall optisch anisotrop ist, wurden die Messungen an unterschiedlich orientierten Kristallgitter-Ebenen durchgeführt. Die hier erfolgende Wiederholung der spektraloptischen Analyse des Reflexionsgrades an der (010)-Ebene hat das Ziel, die Handhabung der KKT etwas zu modifizieren und kritisch zu erläutern. Der Fall erscheint um so interessanter, als es sich hier um eine Art optischer Modellsubstanz handelt, an der sich die oben aufgezeigten Prinzipien der Anwendung der KKT gut demonstrieren lassen.

### V.1 Klassischer Oszillator als Modellfall

Als Modellsubstanz wird ein Medium gewählt, bei dem klassische Oszillatoren in einer Matrix, die ihrerseits dielektrisch mit einer spektral konstanten reellen DK als der sogen. Hochfrequenz-DK beschrieben wird, suspendiert sind. Die klassischen Oszillatoren sollen keine Wechselwirkung untereinander besitzen, so daß die individuelle Bewegungsgleichung eines Oszillators in bekannter Weise zur Berechnung des dielektrischen Suszeptibilitätsbeitrages herangezogen werden kann.

Statt der Kreisfrequenz  $\omega$  der elektromagnetischen Welle wird hier die Photonenenergie  $E$  der Lichtquanten verwendet. Mit den Individualparametern:

Resonanz bei  $E_0 = 7,5$  [eV]

Relaxationsenergie  $E_\tau = 0,5$  [eV]

„Amplitudenkonstante“  $A = 40$

relative Hochfrequenz-DK  $\tilde{\epsilon}_G = 1$

ergibt sich für die komplexe relative DK der Ausdruck

$$\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}(E) = \tilde{\epsilon}_G + A / [(E_0^2 - E^2) + i E_\tau] \quad (\text{V.1 / 1})$$

Die genannten Spektralfunktionen  $R(E)$ ,  $n(E)$ ,  $k(E)$ ,  $\text{Re}[\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}(E)]$ ,  $\text{Im}[\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}(E)]$  und  $\rho(E)$  lassen sich daraus nach den bereits oben angeführten Beziehungen berechnen. Die entsprechenden Verläufe dürfen dem Prinzip nach als bekannt vorausgesetzt werden. Die Abb. V.1/1 zeigt davon lediglich das Spektrum des Reflexionsgrades  $R(E)$ , wie es als Grundlage der Anwendung der KKT mit einem „Meßwert“-Abstand von  $\Delta E = 0,01$  [eV] verwendet wurde, und das Spektrum der aus den optischen Konstanten, also „direkt“ berechneten Phasenwinkeländerung bei der Reflexion, wie es als Ergebnis der KKT theoretisch bzw. „idealerweise“ erwartet wird.

Der Reflexionsgrad zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei 8,6 [eV] mit  $R(E=8,6 \text{ [eV]})=0,6509$ , läuft bei abnehmender Photonenenergie asymptotisch in den Wert  $R(E=0)=0,0178$  (entsprechend der „statischen“ Brechzahl  $n(E=0) = 1,308$  bzw. der reellen statischen DK

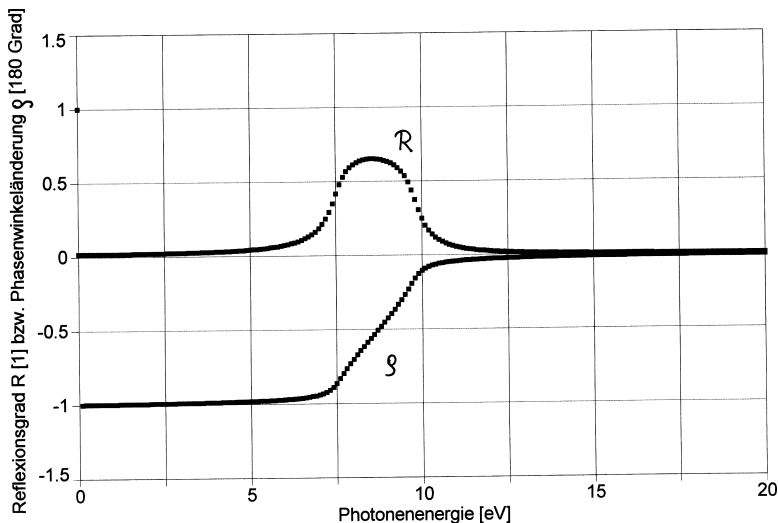


Abb. V.1/1 Spektrum des Reflexionsgrades und der Phasenwinkeländerung bei der optischen Reflexion an einem Modellmedium mit klassischen Oszillatoren

(Parameter siehe Text);

Beachte: Angabe des Phasenwinkels in der Einheit [180 Grad]

$\varepsilon_{\text{stat.rel}} = 1,710$ ) und geht für wachsende Photonenenergie asymptotisch gegen Null. Bei  $E=20$  [eV] ist der Reflexionsgrad bereits auf den Wert  $R(E=20 \text{ [eV]}) = 0,000955$  gesunken, ein Wert, der weiter unten noch Verwendung finden wird bei der Berechnung des KKT-Teilintegrals I(3).

Der Phasenwinkel geht erwartungsgemäß vom Wert  $\rho(E=0) = -180$  [Grad] mit einem steilen Anstieg im Bereich der Reflexionsbande monoton in den asymptotischen Wert Null über, der bei  $E=20$  [eV] praktisch schon erreicht ist.

Die KKT wurde für den „betrachteten“ Spektralbereich von 0 bis 20 [eV] ausgeführt, wobei zunächst für den Integrationsbereich die Grenzen von Null bis 20 [eV] gewählt wurden, was auch dem „Meßwert“-Bereich entspricht. Auf diese Weise wurde also von der KKT nur ein Teilintegral berechnet, das im Sinne der obigen Einteilung die Teilintegrale I(1) und I(2) umfaßt. Es soll mit dieser anfänglichen Beschränkung demonstriert werden, welchen Einfluß das indirekte bestimmte Teilintegral I(3) auf das Resultat, d.h. auf das Spektrum des Phasenwinkels zwischen Null und 20 [eV] hat. - Abb. V.1/2 zeigt das Ergebnis:

Das Phasenspektrum ist dramatisch verformt, läßt aber auf den zweiten Blick erkennen, daß es sich um das erwartete Spektrum (vergl. Abb. V.1/1) handelt, wenn man die „nach unten abgekippte Schiefelage“ korrigiert und die im höherenergetischen Bereich auftretende und nach unten etwa exponentiell auftretende Abweichung außer Betracht läßt. Damit erkennt man aber nun gut, wie überraschend groß und spektral ausgeprägt der Phasenwinkelanteil sein muß, der von dem hier noch weggelassenen Teilintegral I(3) beigesteuert wird.

Führt man die KKT vollständig durch unter Addition des Phasenwinkelanteils I(3) nach Gl. (IV/10) mit der Wahl der unteren Integrationsgrenze bei 20 [eV], dabei wird der

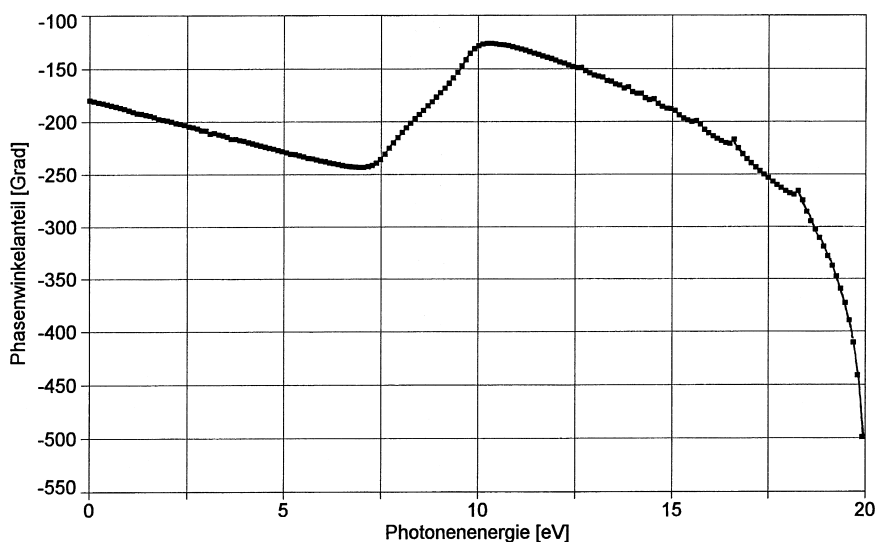


Abb. V.1/2 Phasenwinkelspektrum als Ergebnis einer auf den Bereich 0 bis 20 [eV] beschränkten KKT unter Verwendung des Reflexionsgrades nach Abb. V.1/1

dortige Reflexionsgrad  $R_{\max}(E=20 \text{ [eV]})=0,000955$  verwendet (!), und mit dem theoretisch gegebenen Exponenten  $\alpha = 4$  im Potenzgesetz des spektralen Abfalls von  $R(E)$  mit wachsender Photonenenergie, so erhält man das in Abb. V.1/3 dargestellte Ergebnis: Der Phasenwinkelverlauf stimmt nun, wenn man von den im höherenergetischen Bereich auftretenden Rundungsfehlern (vergl. oben) absieht, sehr gut mit der theoretischen Erwartung überein. Berechnet man weitergehend mit diesem mittels der KKT gewonnenen Phasenwinkelspektrum und dem Ausgangsspektrum des Reflexionsgrades nach den in Kapitel II gegebenen Beziehungen die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  bzw. die komplexe relative DK und schließlich wieder aus  $n$  und  $k$  den Reflexionsgrad, so kommt man in perfekter Rekonstruktion zu den „direkt“ berechneten Modellspektren zurück. Als Beweis zeigt Abb. V.1/4 beispielhaft das mittels der KKT gewonnene Spektrum der Brechzahl der Modellsubstanz im Vergleich mit dem „direkt“ aus dem Dispersionsgesetz Gl. (V.1/1) berechneten. In der Abbildung sind die numerischen Wertepaare simultan dargestellt. Es zeigt sich keine erkennbare Abweichung und numerisch liegen die Differenzen unter 1 ‰. Zusätzlich läßt die Abb. V.1/5 mit der Darstellung des Reflexionsgrades, wie er aus den mittels der aus der KKT gewonnen optischen Konstanten zu berechnen ist, erkennen, daß der „gemessene“, also der in der KKT als Ausgangsspektrum des Reflexionsgrades (vergl. Abb. V.1/1) verwendete Spektralverlauf, ebenso exakt „wiedergewonnen“ wird.

Damit erscheint die Tragfähigkeit der KKT in der vorliegenden praktisch-numerischen Handhabung erwiesen und man wird das gleiche Verfahren mit gestärktem Zutrauen auf unbekannte Substanzen, von denen man nur die experimentell ermittelten Werte des Reflexionsgrades kennt, zur Bestimmung deren dielektrischer Eigenschaften anwenden.

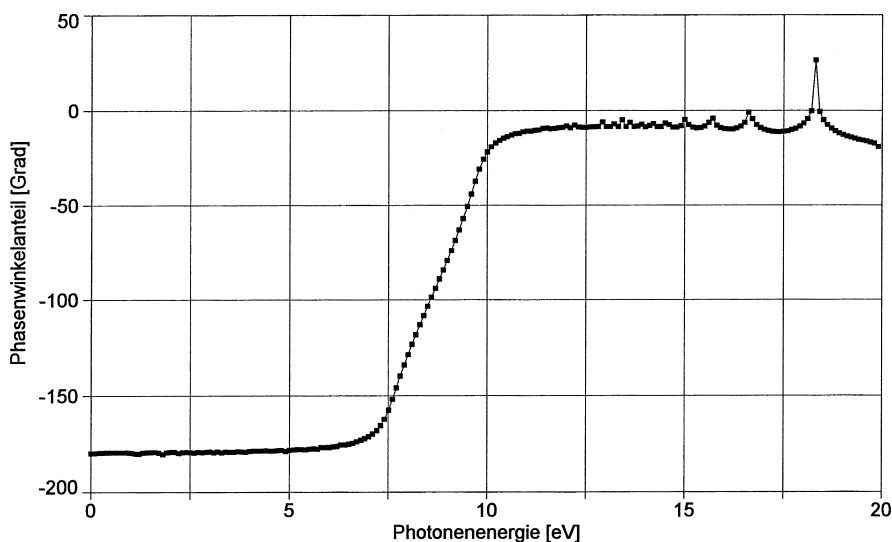


Abb. V.1/3 Phasenwinkelspektrum als Ergebnis einer auf den Bereich 0 bis 20 [eV] beschränkten KKT unter Verwendung des Reflexionsgrades nach Abb. V.1/1 und nach Addition des Wertes des Teilintegrals  $I(3)$  in seiner spektralen Abhängigkeit nach Gl. (IV/5); verwendeter Wert des Exponenten



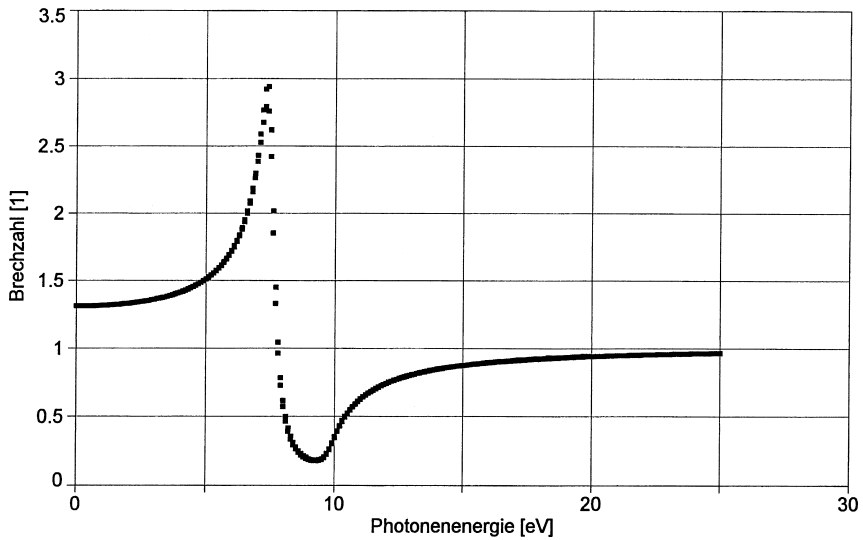


Abb. V.1/4 Nachweis der Übereinstimmung der aus der KKT gewonnenen Spektralfunktion der Brechzahl des Modellmediums mit der „direkt“, d.h. unmittelbar aus der komplexen DK berechneten Brechzahl: die entsprechenden Wertepaare sind gemeinsam dargestellt.

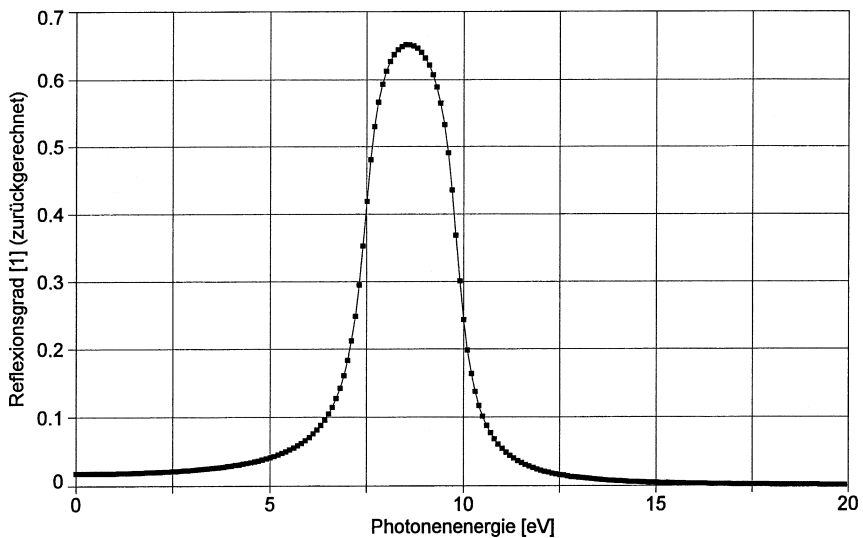


Abb. V.1/5 Darstellung des Reflexionsgrades des Modellmediums, berechnet mit den aus der KKT gewonnenen Optischen Konstanten. Im Vergleich mit Abb. V.1/1 kann exakte Übereinstimmung konstatiert werden.

## V. 2. Silizium

Die folgenden Abbildungen geben zunächst die hier relevanten Spektralverläufe für reines, einkristallines Silizium wieder. Das beginnt mit der Darstellung der komplexen relativen Dielektrizitätskonstanten:

- Abb. V.2./1  $\text{Im}[\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}(h\nu)]$  von Null bis 20 [eV] Photonenenergie,  
nach Berechnungen aus einem Darstellungsmodell [G2]
- Abb. V.2/2  $\text{Re}[\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}(h\nu)]$  von Null bis 20 [eV] Photonenenergie,  
nach Berechnungen aus einem Darstellungsmodell [G2]
- Abb. V.2/3  $\text{Im}[\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}(h\nu)]$  im Ausschnitt von 1,6 [eV] bis 5,6 [eV] Photonenenergie  
als Vergleich der Modelldarstellung mit experimentellen Werten  
nach J. Humlíček et al. [F7]
- Abb. V.2/4  $\text{Re}[\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}(h\nu)]$  im Ausschnitt von 1,6 [eV] bis 5,6 [eV] Photonenenergie  
als Vergleich der Modelldarstellung mit experimentellen Werten  
nach J. Humlíček et al. [F7]

Wie bereits in [G2] betont und diskutiert wurde, ist die Übereinstimmung der Werte aus dem Darstellungsmodell mit den experimentellen Werten nach J. Humlíček et al. [F7] besser als die Übereinstimmung der im Literaturverzeichnis noch zusätzlich zitierten experimentellen Daten anderer Autoren untereinander. Insofern erscheint die Auffassung berechtigt, daß mit Hilfe dieser hier verwendeten Modelldarstellung die Möglichkeiten und Ergebnisse der KKT hinreichend gut überprüft werden können, denn das analytisch formulierte Datenmaterial erlaubt zum Vergleich die direkte Berechnung der „theoretisch“ zu erwartenden Spektralwerte.

Dementsprechend zeigt:

- Abb. V.2/5 Reflexionsgrad  $R(h\nu)$  von Silizium von Null bis 20 [eV] Photonenenergie,  
als aus dem Modell ( s. [G 2] ) heraus berechneter Verlauf.

Experimentelle Werte der optischen Konstanten, der komplexen dielektrischen Funktion oder direkte Messungen der Reflexionsgrades  $R(h\nu)$  von Silizium sind in den letzten 50 Jahren von mehreren Autoren publiziert worden. Eine Auswahl dieser Literatur ist in der Gruppe [Fx] aufgeführt. Die sich daraus ergebenden spektralen Daten von  $R(h\nu)$  erstrecken sich meist von 0 bis ca. 6 [eV] und sind dort durchaus vergleichbar. Der in Abb. V.2/5 dargestellte Spektralverlauf, wie er sich aus dem „Anpassungsmodell X3“ ergibt [G2], stimmt, wie die Abb. V.2/3 und /4 auf der Ebene der komplexen DK erkennen lassen, mit dem Experiment sehr befriedigend überein und liefert weiterhin noch den real zu erwartenden höherenergetischen Spektralverlauf, der bei der Phasenwinkelberechnung mittels der KKT schließlich eine entscheidende Rolle spielt.

Bevor die KKT zur Phasenwinkelbestimmung zum Einsatz kommt und das diesbezügliche Ergebnis diskutiert wird, erscheint es zweckmäßig, noch kurz auf den Spektralverlauf von Real- und Imaginärteil der DK von Si und die daraus resultierende Spektralfunktion des Reflexionsgrades noch etwas näher einzugehen: Nach Ausweis von Abb. V.2/2 ist das Absorptionsgebiet von Si, wie es durch die Interbandanregung mit hinreichend

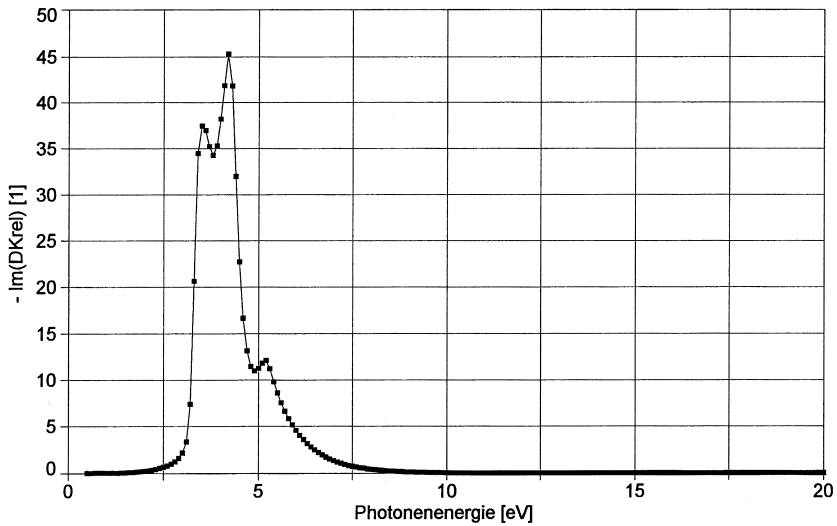


Abb. V.2/1 Spektralverlauf des  $-\text{Im}(\tilde{\epsilon}_{\text{rel}})$  von Silizium im Gesamtbereich der Interbandanregung. Aufgetragen sind die Werte aus der Modellanpassung (Modell X 3 [G 2]) an experimentelle Daten.

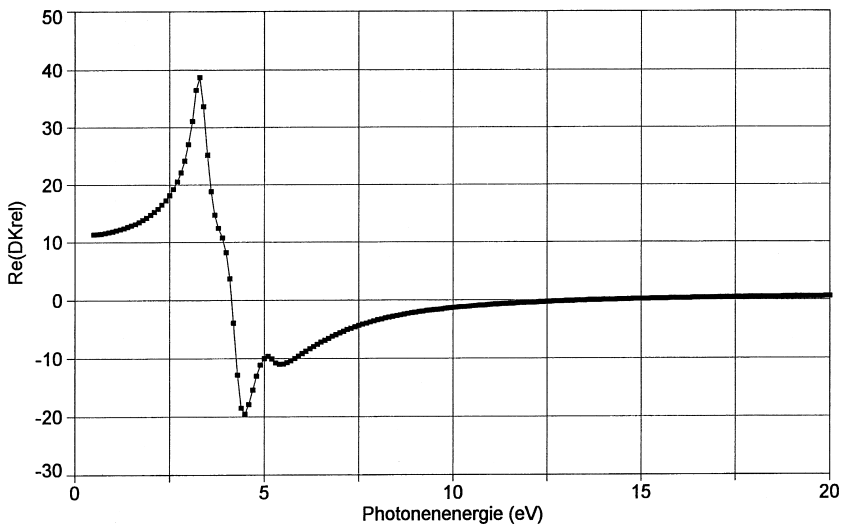


Abb. V.2/2 Spektralverlauf des  $\text{Re}(\tilde{\epsilon}_{\text{rel}})$  von Silizium, wie er sich aus der Modellberechnung für den Imaginärteil (Parametersatz „X3“ [G2]) [vergl. Abb. V.2/1] mit nachfolgender Kramers-Kronig-Transformation ergibt.

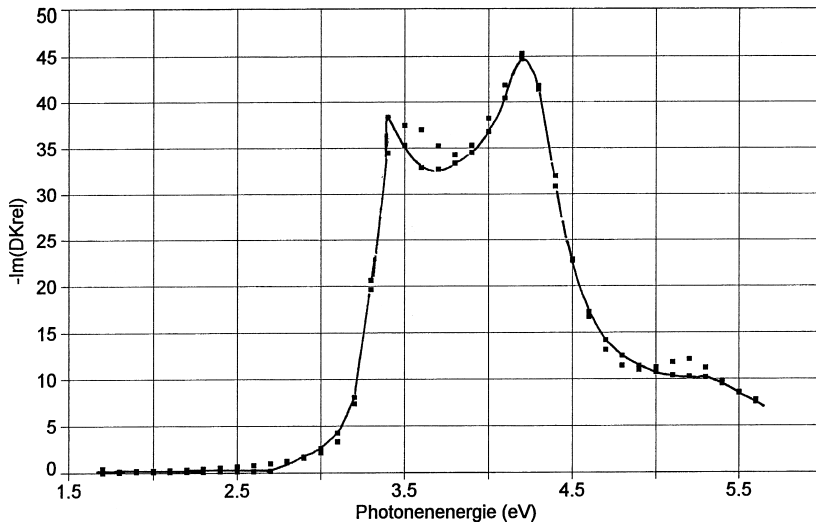


Abb. V.2/3 Spektralverlauf des  $-\text{Im}(\tilde{\epsilon}_{\text{rel}})$  von Silizium in dem die Fundamentalabsorption im wesentlichen vollständig umfassenden Spektralbereich von 1,7 [eV] bis 5,6 [eV] Photonenenergie:  
 a) Messungen nach J. Humlíček et al. [F7] ( Meßpunkte verbunden ) und  
 b) nach der Modellberechnung mit dem Parametersatz „X3“ [G2] (vgl. Abb. V.2/1)

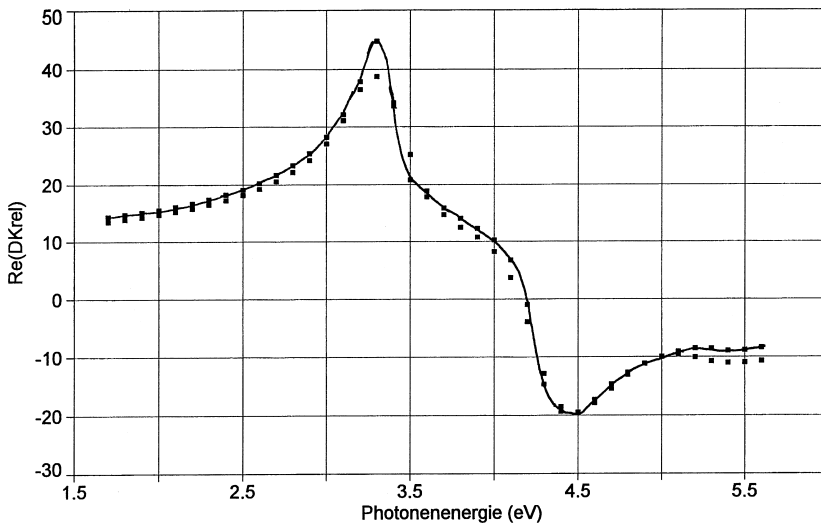


Abb. V.2/4 Spektralverlauf des  $\text{Re}(\tilde{\epsilon}_{\text{rel}})$  von Silizium in dem die Fundamentalabsorption im wesentlichen vollständig umfassenden Spektralbereich von 1,7 [eV] bis 5,6 [eV] Photonenenergie:  
 a) Messungen nach J. Humlíček et al. [F7] ( Meßpunkte verbunden ) und  
 b) nach der Modellberechnung mit dem Parametersatz „X3“ [G2] (vgl. Abb. V.2/2)

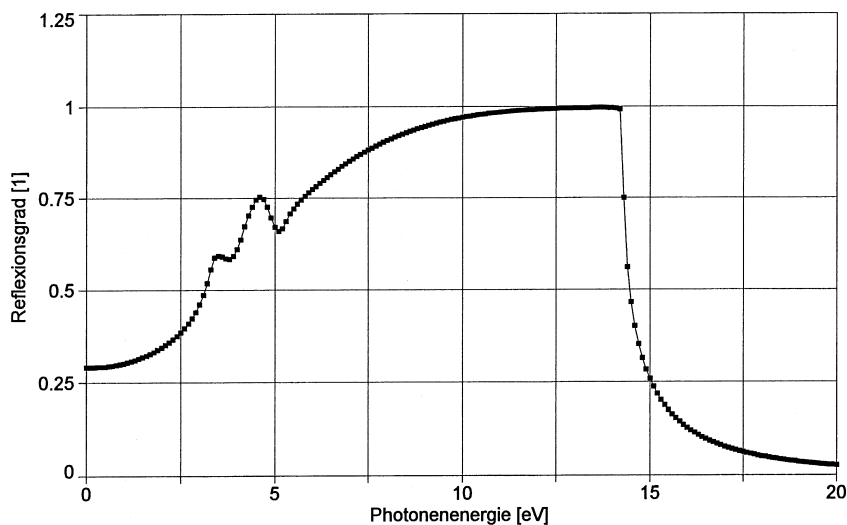


Abb. V.2/5 Reflexionsgrad von Silizium, „direkt“, d.h. aus den optischen Konstanten nach Modell X3 [G2] berechnet; Spektralbereich 0 bis 20 [[eV]]

großen Werten von  $-\text{Im}(\epsilon_{\text{rel}}) = 2nk$  gegeben ist, spektral relativ eng beschränkt auf Photonenenergien zwischen etwa 2 [eV] bis 7,5 [eV]. Andererseits nimmt der Realteil der DK bzw.  $(n^2 - k^2)$  von ca. 8 [eV] bis 14,2 [eV] anfänglich recht große negative Werte an, was dazu führt, daß negative Werte der DK auch noch oberhalb der Absorption, d.h. oberhalb von 7,5 [eV], bis 14,2 [eV] auftreten. Dies ist der Spektralbereich der einsetzenden „Total-reflexion bei senkrechter Inzidenz“ d.h. der auftretenden Evaneszent-Mode, wie oben schon diskutiert. Dementsprechend steigt mit dem Abklingen der Absorption mit wachsender Photonenenergie der Reflexionsgrad an und erreicht (vergl. Abb. V.2/5) schließlich den Wert 1 bei der spektralen Stelle der Plasmaresonanz mit  $n=k=0$ . Nach dem bei 14,2 [eV] gelegenen Nulldurchgang des Realteils der DK nimmt dann der Reflexionsgrad mit einem spektralen „Knick“ schlagartig ab, dies alles bei weiterhin fehlender Absorption.

Oberhalb von 14,2 [eV] liegt also ein spektral starker monotoner Abfall des Reflexionsgrades auf den asymptotischen Wert Null vor. Dieser Abfall kann zwar mit einer Potenzfunktion mit negativem Exponenten für die Photonenenergie approximiert werden, stellt jedoch noch nicht denjenigen Abfall dar, der bei der Betrachtung der Valenzelektronen als „frei“ mit der 4. Potenz erfolgen sollte (vergl. oben). Der Abfall ist vielmehr noch begründet in der dielektrischen Funktion, wie sie aus der Interbandanregung folgt, wobei die Abfallfunktion selbst durch die Parameter der Bandstruktur bestimmt ist. Bei Silizium ist dies dementsprechend ein Abfall, der zunächst steiler ist und erst später in den von der Drude-Theorie für freie Ladungsträger zu erwartenden Abfall mit der 4. Potenz übergeht.

Abb. V.2/6a, und als Ausschnitt davon Abb. V.2/6b, zeigt den Phasenwinkel  $\rho(h\nu)$  von Null bis 20 [eV] Photonenenergie, wie er „direkt“, d.h. mit Hilfe der optischen Konstanten berechnet wird.

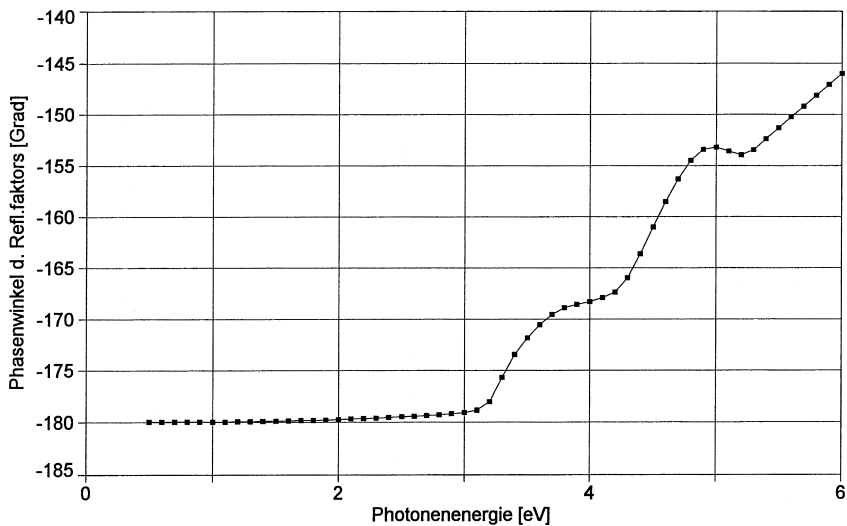
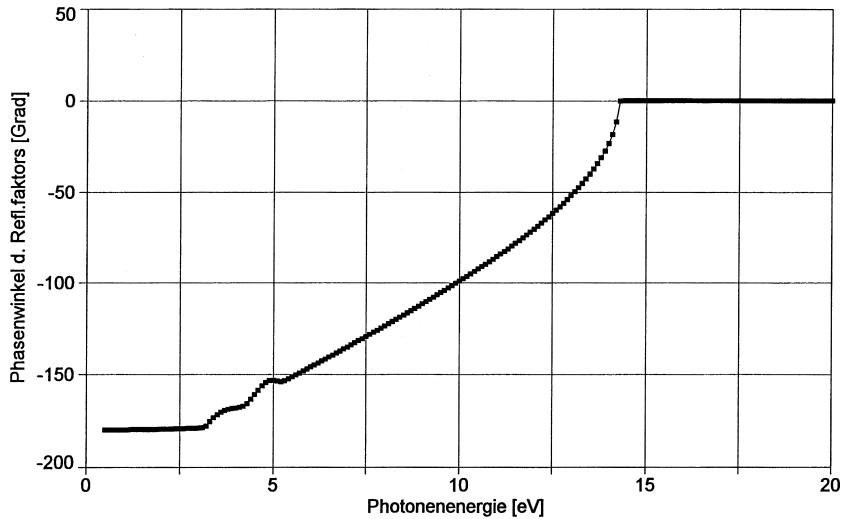


Abb. V.2/6 Phasenwinkelspektrum im komplexen Reflexionsfaktor von Silizium beim Lichteinfall aus dem Vakuum (vergleichsweise Luft) unter senkrechter Inzidenz; „direkt“ berechnete Werte, d.h. aus den optischen Konstanten nach Modell X3 [G2] berechnet:

a) oben: Spektralbereich 0 bis 20 [eV]

b) unten: Ausschnitt von a) : Spektralbereich 0 bis 6 [eV]

Die optischen Konstanten sind dabei aus dem Verlauf der Modelldarstellung der komplexen DK abgeleitet. Der gewonnene Spektralverlauf des Phasenwinkels spiegelt den Verlauf der DK wieder: Oberhalb von 14,2 [eV] bis Unendlich ist die komplexe Brechzahl reell, positiv und kleiner als Eins. In diesem Spektralbereich ist der Phasenwinkel bei der optischen Reflexion dann Null. - Der Wert  $n_2=1$  wird ja erst im Limes bei der Photonenenergie Unendlich erreicht, und zwar „von unten“.

Der in Abb. V.2/6 a) bzw. b) dargestellte und aus dem Modell der DK-Darstellung direkt abgeleitete Spektralverlauf von  $\rho(h\nu)$  kann als Soll- bzw. Erwartungswert für das Ergebnis der Anwendung der KKT auf die Spektralfunktion des Reflexionsgrades angesehen werden.

Abb. V.2/7 zeigt den Anteil des Phasenwinkels  $\Delta\rho(h\nu; \text{KKT von } 0 \text{ bis } 14,2 \text{ [eV]})$  im „betrachteten“ Spektralbereich von Null bis 5 [eV] Photonenenergie, wie er als Ergebnis der KKT erscheint, wobei sich die Integration jedoch nur von 0 bis 14,2 [eV] erstreckt. Trotz des „lokalen Charakters“ des Gewichtsfaktors im Integranden der KKT erscheint ein zunächst überraschendes, weil praktisch „unbrauchbares“ Ergebnis. Nur indirekt kann man darin die Spektralstruktur erkennen, wie sie die „Erwartung“, also Abb. V.2/6 b), ausweist. Die „Verfremdung“ ist besonders groß im Anfangsbereich der „betrachteten“ Photonenenergien. Dieses ist eine Folge der „abgeschnittenen“ Gewichtsfunktion im Integranden, wenn  $\omega_b$  mit der unteren Frequenzgrenze des Integrationsbereiches nahezu zusammenfällt. Dieser Fehler wird reduziert, wenn ein unteres Teilintegral  $I(1)$  separiert

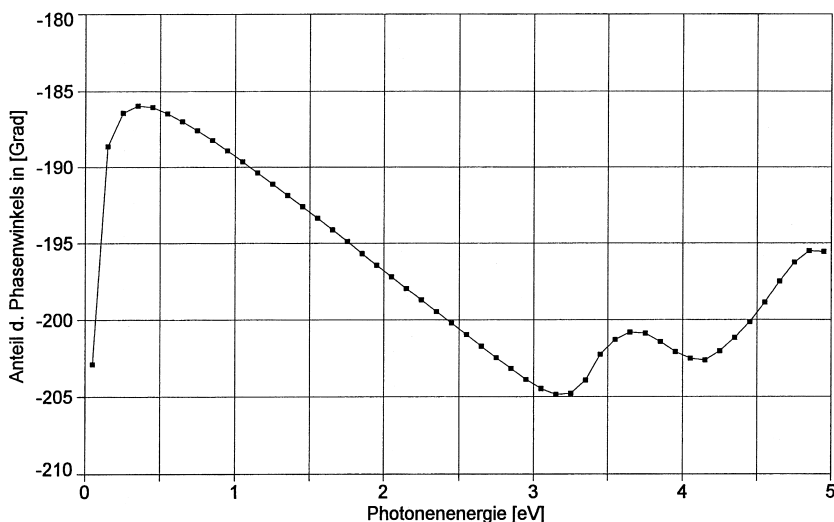


Abb. V.2/7 Anteil des Phasenwinkels im Reflexionsfaktor von Silizium beim Lichteinfall aus dem Vakuum (vergleichsweise Luft) unter senkrechter Inzidenz berechnet mit der auf den Spektralbereich von 0 bis 14,2 [eV] beschränkten Integration der KKT unter Verwendung der Spektraldaten für  $R(h\nu)$  nach dem Modell X3 [G2].

und auf andere Weise bestimmt wird. Der Phasenwinkel wird dann nicht mehr explizit für diese relativ kleinen Frequenzen in seinem spektralen Verlauf berechnet.

Aus der „Verfremdung“ bei den höheren Frequenzen ist zu schließen, daß der Winkelanteil für die Restintegration innerhalb der KKT von 14,2 [eV] bis Unendlich, seinerseits einen erheblichen Einfluß aus das Resultat im Spektralbereich von Null bis 5 [eV] hat.

Diese „Rest-Integration“ zum Wert des Teilintegrals  $I(3)$  hat ( siehe die obige Diskussion im Kapitel IV.3 ) in demjenigen Spektralbereich zu erfolgen, in dem  $R(h\nu)$  den asymptotischen Abfall auf Null ausweist. Deshalb erscheint es zweckmäßig, auch im Falle des Siliziums das Potenzgesetz für  $R(h\nu)$  in Ansatz zu bringen, wie es oben für das Teilintegral  $I(3)$  diskutiert wurde, und dabei das uneigentliche bestimmte Integral zu verwenden, das durch den Wert des Exponenten  $\alpha$  näher bestimmt ist. Das Ergebnis ist in Abb. V.2/8 für zwei unterschiedliche Exponenten dargestellt. Die obere Kurve in dieser Abbildung wiederholt zunächst den Verlauf des Phasenwinkels aus Abb. V.2/7, um im unmittelbaren Vergleich die „Wirkung“ des additiven Phasenwinkelanteils aus  $I(3)$  leichter beurteilen zu können.

Da der additive Winkelanteil aus  $I(3)$  zunächst, d.h. bis zum Wert  $p = 0,5$ , eine quasi-lineare Funktion mit negativen Wert und ansteigendem Betrag ist (vergl. dazu Abb. V.2/9 für den Exponenten  $\alpha = 4$  ), wird der „mittlere Anstieg“ des Spektrums aus dem ersten

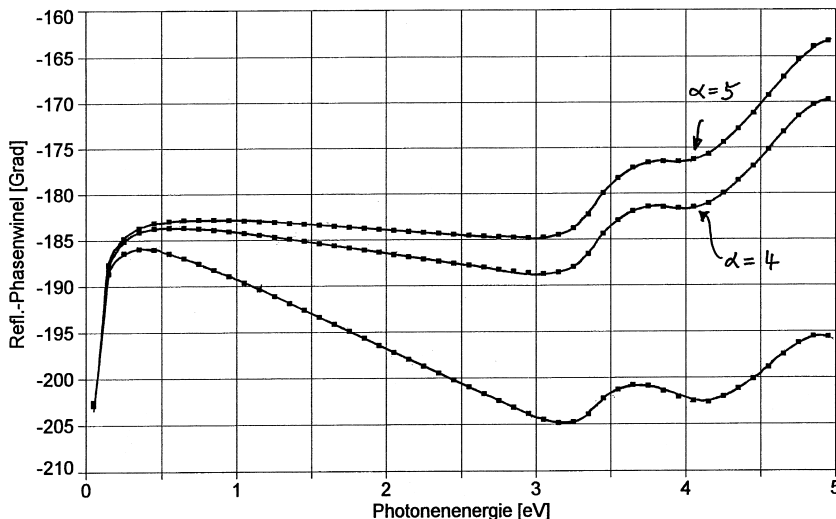


Abb. V.2/8 Phasenwinkel im Reflexionsfaktor von Silizium beim Lichteinfall aus dem Vakuum (vergleichsweise Luft) unter senkrechter Inzidenz berechnet mit der auf den Spektralbereich von 0 bis 14,2 [eV] beschränkten KKT unter Verwendung der Spektraldaten für  $R(h\nu)$  nach dem Modell X3 [ G2 ] und mit Addition der Spektralwerte des Teilintegrals  $I(3)$  nach Gl. (IV/5) :

obere Kurve: Reproduktion von Abb. V.2/7, d.h. ohne  $I(3)$ -Addition,

mittlere Kurve: gemäß Potenzgesetz  $R(h\nu)$  wird in  $I(3)$   $\alpha = 4$  verwendet,

untere Kurve: gemäß Potenzgesetz  $R(h\nu)$  wird in  $I(3)$   $\alpha = 5$  verwendet.



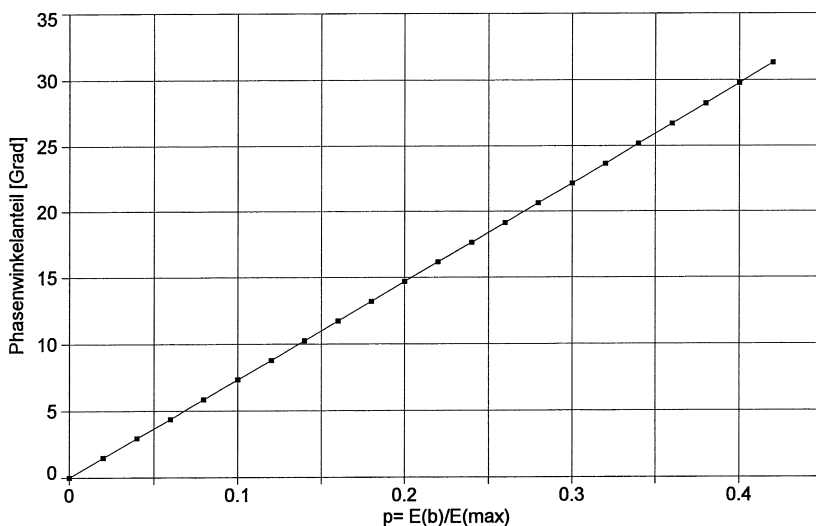


Abb. V.2/9 Darstellung des Phasenwinkelanteils aus I(3) bei der mittleren Kurve von Abb. V.2/8 mit  $\alpha = 4$  und  $R(\omega_{\max}) = 1$  als Funktion des Parameters  $p = \omega_b/\omega_{\max}$ . Bei fester obere Meßgrenze  $\omega_{\max}$  entsprechend 14,2 [eV] Photonenenergie entspricht  $p = 0,4$  der betrachteten Photonenenergie  $h\nu_b = 5,68$  [eV]

0,2	2,48	„
0,1	1,24	„

Phasenwinkelanteil, d.h. bei Integration von Null bis 14,2 [eV] (vergl. Abb. V.2/7), kompensiert und das Spektrum des Phasenwinkels nähert sich der „Erwartung“ (gemäß Abb. V.2/6) an. Offensichtlich ist jedoch der zunächst gewählte Exponent  $\alpha = 4$  noch zu klein. Deshalb zeigt Abb. V.2/8 auch eine Spektralkurve für  $\alpha = 5$ . Mit diesem Wert ergibt sich eine weitergehende Verbesserung. Man kann natürlich im vorliegenden Fall unschwer rückwärts durch Differenzbildung zwischen den Verläufen in Abb. V.2/6 und Abb. V.2/7 einen optimalen Exponenten  $\alpha$  als Anpassungsparameter ermitteln. Dazu wird man eine Optimierungsroutine einrichten.

Ein solcher Anpassungsparameter  $\alpha$ , der im vorliegenden Fall deutlich größer als  $\alpha = 5$  ausfallen würde, darf natürlich nicht als Parameter des „wahren“ Spektralverlaufs von  $R(h\nu)$  als Potenzfunktion in diesem höchsten Frequenzbereich aufgefaßt werden, sondern hat eher die Bedeutung eines diesbezüglichen Mittelwertes, mit dem man in adäquater Weise den Beitrag des Teilintegrals I(3) erfassen kann.

In denjenigen Fällen, in denen es sich bei dem reflektierenden Material um einen Nichtleiter ohne Orientierungspolarisation handelt, kann man aber auch ohne begleitende Modellrechnung eine Korrektur bzw. einen adäquaten Exponenten  $\alpha$  finden, indem man das Teilintegral I(3) in seinem Exponenten  $\alpha$  solange variiert, bis im niederenergetischen Spektralbereich der Phasenwinkel seine theoretisch zu erwartende spektrale Unabhängigkeit gewonnen hat. - Diese Korrekturmethode setzt allerdings voraus, daß man das expe-

rimentelle Meßspektrum wenigstens soweit ausdehnen kann, bis man beim Photonenenergiewert der Plasmaresonanz den steilen Abfall von  $R(h\nu)$  registriert und damit das korrespondierenden Wertepaar bzw.  $\omega_{\max}$  [ bzw.  $(h\nu)_{\max}$  ] mit  $R(\omega_{\max})$  in einer solchen Größe gewonnen hat, daß in dem verbleibenden Spektralbereich oberhalb von  $\omega_{\max}$  der Spektralverlauf des Reflexionsgrades nur mehr dem eines abfallenden Potenzgesetzes entspricht.

Es soll nun noch das Ergebnis der **Handhabung der „subtraktiven KKT (SKKT)“** (siehe dazu Kapitel IV.4 ) vorgestellt werden:

Abb. V.2/10 zeigt  $\rho(h\nu)$  von Null bis 6 [eV] Photonenenergie aus der Anwendung der „subtraktiven KKT“ (SKKT) bei Integration von Null bis 14,2 [eV] unter Verwendung des Spektrums des Reflexionsgrades nach Modell X3 und bei Übernahme des auch diesem Modell entnommenen Referenzwertes  $\rho(1.95 \text{ [eV]}, \text{Modell X3}) = -179,777 \text{ [Grad]}$ .

Bei Anwendung der subtraktiven KKT wird also ein sehr befriedigendes Resultat gewonnen, wie der Vergleich zwischen Abb. V.2/10 und Abb. V.2/6 b) zeigt. Der Winkelanteil bei der KKT-Integration von 14,2 [eV] bis Unendlich hat sich jetzt erwartungsgemäß gegenseitig weggehoben und zwar mit einer hohen quantitativen Genauigkeit, wie der

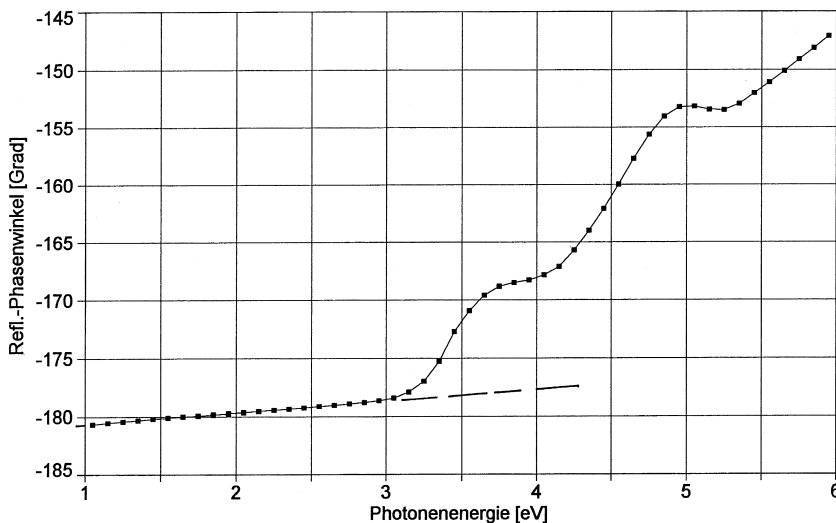


Abb. V.2/10 Phasenwinkel im Reflexionsfaktor von Silizium beim Lichteinfall aus dem Vakuum (vergleichsweise Luft) unter senkrechter Inzidenz berechnet nach der Methode der „subtraktiven KKT“ (SKKT) bei Integration von 0 bis 14,2 [eV] unter Verwendung der Spektraldaten für  $R(h\nu)$  nach dem Modell X3 [G2] und des Referenzwertes  $\rho(1,95 \text{ [eV]}; \text{Modell X3}) = -179,777 \text{ [Grad]}$ . – Die eingezeichnete Gerade weist auf die im Text erläuterte Prozedur einer nachträglichen Korrektur des Spektrums hin.

folgende Vergleich, hier beispielhaft für das Ende des „betrachteten“ Spektralbereichs angeben, zeigt:

$$\rho(5.95 \text{ [eV]}, \text{Modell X3 direkt}) = -146,5968 \text{ [Grad]}$$

$$\rho(5.95 \text{ [eV]}, \text{aus } R(h\nu) \text{ nach Modell X3 mit SKKT}) = -147,1048 \text{ [Grad]}$$

Damit erweist sich die prinzipielle Überlegenheit bzw. die erzielbare höhere Genauigkeit bei der Verwendung der SKKT. Andererseits setzt aber gerade diese Methode im praktischen Gebrauch die getrennte experimentelle Bestimmung des Phasenwinkels bei wenigstens einem Frequenzwert voraus, ein Umstand, den man ja gerade gerne vermieden hätte, wenn man sich „nur“ auf die Messungen des Reflexionsgrades eingerichtet hat, bzw. beschränken mußte.

Für experimentelle Daten von  $R(h\nu)$  nach Greenaway & Harbeke [D1], wobei von 11,5 [eV] bis 14,2 [eV] eine sinnvolle, auf das Modell gestützte „Ergänzung im Ausläuferteil“ angebracht wurde (siehe Abb. V.2/11), zeigt Abb. V.2/12 das entsprechende Phasenwinkelspektrum berechnet mit Hilfe der SKKT. Als Referenzwert wurde auch hier derselbe Wert wie zu Abb. V.2/10 verwendet. - Der Berechnungsmethode entsprechend, beträgt der sich ergebende Phasenwinkel in beiden Fällen an der Stelle der Referenz, d.h. bei  $h\nu=1,95 \text{ [eV]}$  genau dem Referenzwert  $\rho(h\nu=1,95 \text{ [eV]}) = -179,777 \text{ [Grad]}$ .

Die generelle Übereinstimmung des Phasenwinkelspektrums, gewonnen mit Hilfe der SKKT, zum einen aus experimentellen Reflexionsdaten (Abb. V.2/11), zum anderen gestützt auf die „nach Modell X3“ gewonnene Spektralfunktion des Reflexionsgrades (Abb. V.2/10) ist sehr befriedigend und der Wert

$$\rho(5,95 \text{ [eV]}, \text{Gr. \& Ha.}) = -145,3249 \text{ [Grad]}$$

liegt geradezu erstaunlich gut bei dem, der sich aus der Anwendung der SKKT auf die Modelldaten (siehe oben) ergeben hat. - Das zeigt in Gemeinsamkeit die Güte des verwendeten Modells, die Leistungsfähigkeit der SKKT und die hohe Qualität der experimentellen Meßwerte an.

Diesbezüglich ist jedoch darauf hinzuweisen, das die beiden Vorlagespektren  $R(h\nu)$ , einerseits aus dem Modell X3 (Abb. V.2/5) und andererseits als experimentell ermitteltes Spektrum (Abb. V.2/11), etwa oberhalb von 6 [eV] quantitativ deutlich verschieden sind. Damit wird unterstrichen, daß die in der SKKT enthaltene „kombinierte“ Gewichtsfunktion einen gegenüber der „normalen“ KKT verstärkt ausgeprägt lokalen Charakter besitzt, so daß die relativ weit abseits von  $(h\nu)_{\text{ref}}$  einerseits und den betrachteten Frequenzwerten andererseits liegenden Spektralteile des  $R(h\nu)$ -Spektrums (hier also die Teile oberhalb von 6 [eV]) in ihrer Verschiedenheit für die Spektralwerte des Phasenwinkels des betrachteten Bereichs (hier also unterhalb von  $h\nu=6 \text{ [eV]}$ ) nur mehr von relativ geringem Einfluß sind.

Umgekehrt treten aber Abweichungen zwischen beiden Spektren des Phasenwinkels erwartungsgemäß deutlicher auf für Photonenenergien oberhalb von 6 [eV] auf, die hier jedoch nicht näher dargestellt und erörtert werden sollen.

Anhand der Abb. V.2/10, oder auch Abb. V.2/12, kann nun auch die **Prozedur der „Justage“ des Phasenwinkelspektrums** nach R. K. Ahrenkiel [C 4] demonstriert werden, wenn der Referenzwert nur ein „Schätzwert“ ist: Der hier verwendete Referenzwert

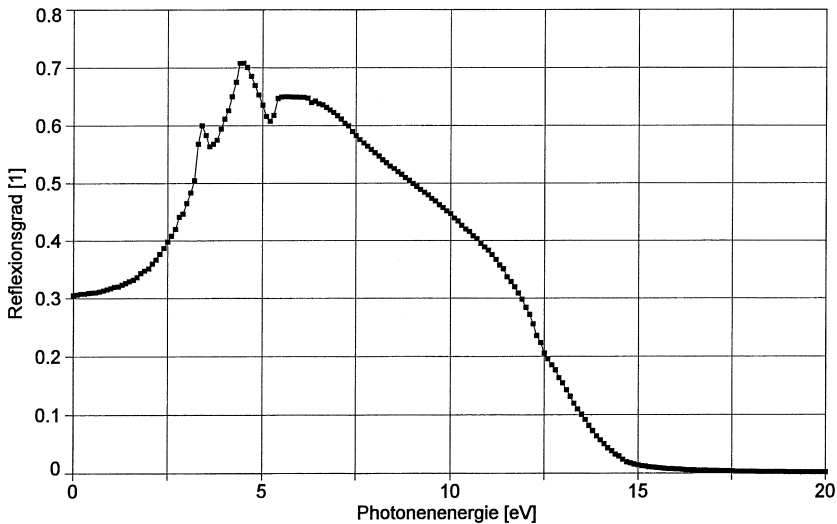


Abb. V.2/11 Reflexionsfaktor von Silizium beim Lichteinfall aus dem Vakuum (vergleichsweise Luft) unter senkrechter Inzidenz; Spektraldaten für  $R(h\nu)$  nach Greenaway and Harbeck [D1] für  $0 \leq E \leq 11,5$  [eV] (der dortigen Fig. 5.1, Seite 56, durch Digitalisierung entnommen) mit Ergänzung bis 20 [eV] in Anlehnung an das Modell X3 [G2].

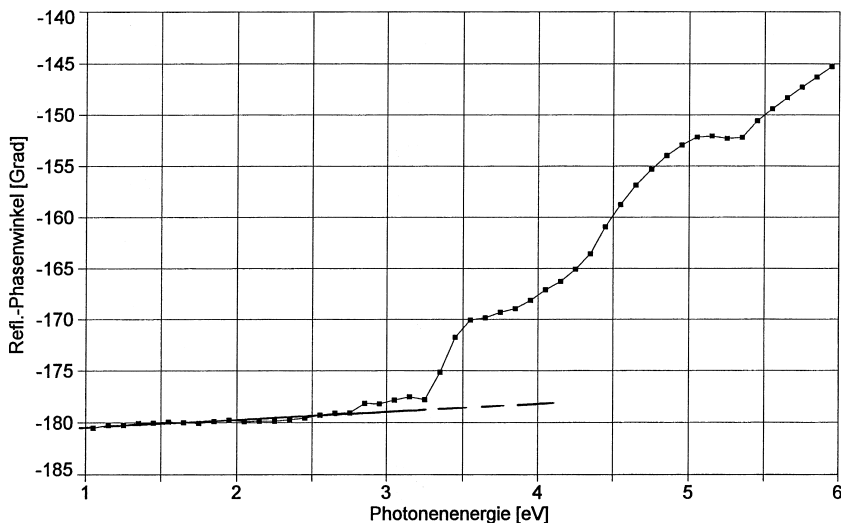


Abb. V.2/12 Phasenwinkel im Reflexionsfaktor von Silizium beim Lichteinfall aus dem Vakuum (vergleichsweise Luft) unter senkrechter Inzidenz berechnet nach der Methode der „subtraktiven KKT“ (SKKT) bei Integration von 0 bis 14,2 [eV] unter Verwendung der Spektraldaten für  $R(h\nu)$  nach Abb. V.2/11. – Die eingezeichnete Gerade weist auf die im Text erläuterte Prozedur einer nachträglichen Korrektur des Spektrums hin.

bei  $h\nu=1,95$  [eV] soll demnach für das Folgende lediglich als „Schätzwert“ aufgefaßt werden. Die erhaltene Spektralfunktion des Phasenwinkels wird sodann nach  $E=0$  extrapoliert, im vorliegenden Fall erwartungsgemäß in linearer Form. Gegenüber dem „Soll-Winkel“ von  $-180$  Grad für nicht-dotiertes Silizium bei  $h\nu=0$ , wie er sich aus grundsätzlichen Prinzipien der Festkörperphysik für Nichtleiter ergibt, erhält man eine Differenz von ca.  $0,75$  Grad, um die das *gesamte* Spektrum angehoben werden muß. Sodann ist noch eine lineare Funktion dergestalt zu subtrahieren, daß das Phasenwinkelspektrum bei kleinen Photonenenergien im Sinne der theoretischen Erwartung konstant verläuft. – In den beiden Fällen der Abb. V.2/10 und V.2/12 sind die Quantitäten der erforderlichen Korrekturen fast gleich groß.

Zwei **ergänzende Aussagen** wurden noch gewonnen:

1.) Um eine vergleichende Aussage zur Genauigkeit der Phasenwinkelbestimmung mittels der SKKT machen zu können, wurde die Abhängigkeit des Ergebnisses von der relativen Lage der Photonenenergie für den „Referenzwert“ von dem Spektralbereich der „betrachteten Frequenzwerte“ innerhalb des  $R(h\nu)$ -Spektrums wenigstens für eine weitere Spektralposition von  $(h\nu)_{\text{ref}}$  bestimmt:

Es wurde gewählt  $(h\nu)_{\text{ref}}=5,05$  [eV] mit  $\rho\{(h\nu)_{\text{ref}}, \text{Modell X3}\} = -153,4533$  [Grad] und  $1,05$  [eV]  $\leq (h\nu)_b \leq 5,95$  [eV]; Integration von  $0$  bis  $14,2$  [eV].

Damit erfaßt der auf die Position von  $(h\nu)_{\text{ref}}$  bezogene Teil der kombinierten Gewichtsfunktion den höheren Teil des  $R(h\nu)$ -Spektrums mit deutlich größerem Gewicht als bei  $(h\nu)_{\text{ref}}=1,95$  [eV].

Das Ergebnis ist jedoch im vorliegenden Fall ein fast identisches Phasenwinkelspektrum, das in der graphischen Darstellung praktisch nicht von dem in Abb. V.2/10 unterschieden werden kann. Die auftretenden Differenzen werden deshalb in der nachfolgenden Tabelle für einige  $(h\nu)_b$  -Werte numerisch deutlich gemacht:

$(h\nu)_b$	$(h\nu)_{\text{ref}}=1,95$ [eV]	$(h\nu)_{\text{ref}}=5,05$ [eV]
1,05 [eV]	$-\rho = 180,7042$ [Grad]	$-\rho = 180,7547$ [Grad]
1,95	179,7770	179,8708
2,95	178,6765	178,8184
3,95	168,3295	168,5105
4,95	153,2683	153,5064
5,05	153,2104	153,4533
5,95	147,1048	147,3910

Erwartungsgemäß steigt der Betrag der Differenz der Winkelwerte mit wachsendem  $(h\nu)_{\text{ref}}$  -Wert geringfügig (und dabei fast linear) an. Der Mittelwert der Abweichungen beträgt jedoch hier dem Betrage nach nur  $0,1776$  Grad und die Standardabweichung hat im vorliegenden Beispiel den relativ sehr kleinen Wert von  $0,0859$  Grad.

2.) Neben dem sich bis  $20$  [eV] erstreckenden Spektrum des Reflexionsgrades nach dem verwendeten Modell, existieren für  $R(h\nu)$  mit gleicher spektraler Ausdehnung experi-

mentelle Werte nach H. R. Philipp und H. Ehrenreich ([F 1], dargestellt auch in [D 4]). Unter Vorgabe dieses experimentellen Spektrums und mit der entsprechenden SKKT-Integration von 0 bis 20 [eV] wurde das Spektrum des Phasenwinkels für den Spektralbereich von 1 bis 10 [eV] mit dem Modell-Referenzwert des Winkels bei 1,95 [eV] berechnet. Es ergibt sich bis 6 [eV] praktisch das gleiche, d.h. quantitativ übereinstimmende Spektrum wie in Abb. V.2/11. Da die Ausgangsspektren des Reflexionsgrades von 0 bis 11,5 [eV] praktisch gleich sich, ist dieses Resultat verständlich.

Andererseits ist das Phasenwinkelspektrum, wie es mit diesen experimentellen Werten von  $R(h\nu)$  und mit Hilfe der „normalen“ KKT bei der Integration von 0 bis 20 [eV] und ohne(!) den  $I(3)$ -Anteil erhalten wird, ebenso „unbrauchbar“, wie das auf der Grundlage des Modell- $R(h\nu)$ -Spektrums mit Integration von 0 bis 14,2 [eV] gewonnene (vergl. Abb. V.2/7). Tendentiell hat sich das Spektrum jedoch etwas „verbessert“, weil die obere Integrationsgrenze von 14,2 [eV] auf 20 [eV] angehoben wurde. Insofern wird erkennbar, daß zwar ein noch erheblich weiter ausgedehntes experimentelles  $R(h\nu)$ -Spektrum das Ergebnis zwar verbessert, aber auf die korrekte Ergänzung um den Wert des uneigentlichen bestimmten Teilintegrals  $I(3)$  nicht verzichtet werden kann.

### V. 3. Farbstoffkristall $\text{BDH}^+ \text{PF}_6^-$ (BDH-HFP)

Das dritte Anwendungsbeispiel bezieht sich auf eine erst in jüngerer Zeit präparierte Substanz, die sich als eine besondere Art von Farbstoff herausgestellt hat. Die dielektrischen Eigenschaften in ihrer spektralen Abhängigkeit sind sogleich untersucht worden, um die an den Farberscheinungen beteiligten optischen Anregungsprozesse zu analysieren. Dazu wurden optische Reflexionsmessungen an den verschiedenen kristallographischen Ebenen des Einkristalls durchgeführt und eine Analyse mittels der hier diskutierten Kramers-Kronig-Transformation vollzogen. Da die Substanz optisch anisotrop ist, wurde die Kristallstruktur mittels Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen aufgeklärt. Die hier ins Auge gefaßte Substanz gehört zur Gruppe der Streptopolymethinfarbstoffe und besitzt eine spezifische supramolekulare Struktur, wobei die Moleküle parallel angeordnet sind. Die zwei Moleküle pro Elementarzelle des Gitter bedingen eine energetische Aufspaltung des Anregungsprozesses in die beiden Davydov-Komponenten  $m_+$  und  $m_-$ . Dabei ist jedoch die Komponente  $m_-$  optisch „verboten“, so daß nur ein einziger optischer Absorptionsübergang erscheint, der in Richtung des molekularen Übergangsdipolmomentes polarisiert ist.

Die Analysen sind hinreichend publiziert. Diesbezüglich sei auf die Literaturgruppe [Hx] hingewiesen. - Die chemische und farbertechnische Bedeutung dieser und artverwandter Substanzen soll hier nicht näher erläutert werden.

Tatsächlich hat die optische Reflexionsspektroskopie am BDH-HFP mittels der daran anschließenden KKT gezeigt, daß im Spektralbereich zwischen 1 [eV] und 5 [eV] nur ein einziger und dabei relativ selektiver optischer Anregungsmechanismus dominant existiert, wobei das Absorptionsmaximum bei 635 nm Vakuumwellenlänge des Lichtes liegt. Die modellartige Darstellung des Reflexionsspektrums erfolgte mit dem Ansatz eines klassischen Oszillators, erforderte dann aber noch die korrigierende Beifügung von einigen „benachbarten“ Lorentz-Oszillatoren, deren Resonanzstärken zur Anpassung jedoch um

Größenordnungen kleiner anzusetzen waren als die der genannten excitonischen Anregung bei 635 nm. Diese „beigefügten“ schwachen Oszillatoren berücksichtigen im Prinzip wohl nur die Tatsache, daß der primäre Absorptionsoszillator einen anderen, weil im Gegensatz zum klassischen Oszillator einen spektral abhängigen und in der Frequenzlage unsymmetrischen Dämpfungsparameter besitzt. Dieser Umstand wiederum entspricht der Elektronenanregung aus energetischen Zuständen, deren Dichtefunktion im Festkörper durch die Wechselwirkungsprozesse eher „bandartig“ ist. Außerdem ist das Absorptionsspektrum jeweils durch die temperaturabhängige Besetzungswahrscheinlichkeit bestimmt.

Von vergleichsweise geringerem Einfluß in dem genannten Spektralbereich von 1 [eV] bis 5 [eV] sind erwartungsgemäß die im FIR-Bereich liegenden Gitterschwingungsanregungen, denn deren komplexer Suszeptibilitätseinfluß ist weit oberhalb dieser Polaritonenresonanz vernachlässigbar klein, selbst dann, wenn es im Zusammenhang mit der Emission eines optisch aktiven TO-Phonons zu einer ausgeprägten „Reststrahlenbande“ kommen würde.

Die Analyse des BDH-HFP-Kristalls hatte andererseits ergeben, daß in der Nähe von 5[eV] die relative DK positiv reell ist und einen Wert von z.B.  $\epsilon_{\text{rel}}^{\sim}(4,92 \text{ [eV]}) = 2,03$  besitzt. Dies korrespondiert mit dem dort gemessenen Reflexionsgrad  $R(4,92 \text{ [eV]}) = 0,0312$ , da die relativ sehr kleine Absorption als vernachlässigbar angesehen wurde. Außerdem war nach Ausweis des Reflexionsspektrums in diesem Bereich die Dispersion relativ gering. Aus diesem Befund ist der Schluß zu ziehen, daß bei deutlich höheren Photonenenergien ein weiterer Anregungsmechanismus mit seinem dielektrischen Einfluß auftreten muß. Lars Dähne hat daraufhin als Urheber der bisherigen Messungen bzw. Autor der relevanten Veröffentlichungen in kooperativer Weise seinen  $R(E)$ -Datensatz zur Verfügung gestellt, so daß zur Abfassung der vorliegenden Arbeit eine zweifache KKT-Analyse durchgeführt werden konnte:

Im ersten Fall wurde der Anregungsübergang oberhalb von 5 [eV] ignoriert, so daß praktisch ein Nachvollzug der bisherigen Analyse durchgeführt wurde, die sich auf Meßwerte bis zu Photonenenergien von 5 [eV] stützt.

Im zweiten Fall wurde diese bei höheren Photonenenergien zusätzlich auftretende optische Anregung durch ein Modellansatz hinzugenommen um festzustellen, ob und wenn ja in welcher Weise dadurch die excitonische Anregung bei 635 nm Vakuumwellenlänge, entsprechend 1,95 [eV] Photonenenergie, in ihrer Parameterzuordnung modifiziert werden würde. Der energetisch bei 10,0 [eV] schwerpunktmäßig angesiedelte Anregungsprozess soll berücksichtigen, daß etwa ab einer Schwellenergie dieser Größe die molekularen Bindungsenergien der Elektronen im Kristallverband vernachlässigt werden können, so daß praktisch eine Anregung freier Elektronen einsetzt.

Diese zweifache KKT-Analyse des Reflexionsspektrums bei senkrechtem Lichteinfall auf die (010)-Ebene des Einkristalls BDH-HFP ist hier eine willkommene Gelegenheit, die Handhabung der KKT ein weiteres Mal im konkreten Beispiel vorzuführen.

Abb. V.3/1 zeigt zunächst das zugrunde gelegte, d.h. übernommene „Meßwert“-Spektrum von 0 bis 5 [eV]. Dabei handelt sich allerdings um experimentelle Daten nur im Spektralbereich von 1,55 [eV] bis 5,0 [eV]. Die Reflexionsdaten bei kleineren Photonen-

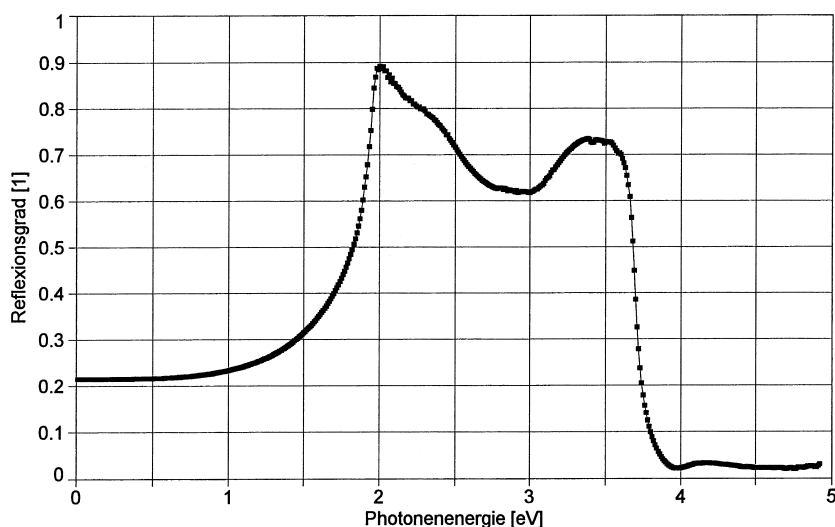


Abb. V.3/1 Spektrum des Reflexionsgrades von BDH-Hexafluorophosphat (BDH-HFP) bei senkrechter Inzidenz des Lichtes auf die [010] Ebene des Einkristalls; experimentelle Werte für  $h\nu \geq 1,55$  [eV] nach [H1].

energien wurden entsprechend dem hier näherungsweise gültigen monotonen und asymptotischen Abfall auf den sich aus der „statischen“ DK ergebenden Wert

$$\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}(E=0)=7,41, \text{ woraus folgt: } R(E=0)=0,214,$$

im Sinne einer Potenzfunktion modelliert.

Abb. V.3/2 zeigt den sich nach der Durchführung der Teil-KKT ergebenden Phasenwinkelanteil, wenn sich die Integration dabei von  $E=0$  ausgehend nur bis zur oberen Meßwertgrenze  $E_{\text{max}} = 4,92$  [eV] erstreckt. Insofern ist das Ergebnis mit dem für den Modellfall des klassischen Oszillators ( siehe Abb. V.1/2 ) zu vergleichen. Gerade mittels dieses Vergleiches ist eine Interpretation leichter möglich: Das Phasenwinkelspektrum beginnt ( nach einem kleinen „Einschwingvorgang“ ) richtig bei -180 Grad, läuft dann aber, entsprechend „verfremdet“, auf einer nach unten geneigten Geraden, die der in diesem Spektralbereich noch konstanten reellen DK entspricht, um dann strukturiert aufzusteigen. Schließlich erfolgt das „Ausbrechen“ nach unten mit der Annäherung an die obere Integrationsgrenze. Auch hier ist die Verfremdung des (Teil-) Phasenwinkelspektrums auf das Fehlen des KKT-Teilintegrals  $I(3)$  zurückzuführen.

Fügt man den Phasenwinkelanteil aus dem (uneigentlichen bestimmten) Teilintegral  $I(3)$  hinzu ( siehe Abb. V.3/3 ), so gelingt es mit der Wahl des Exponenten  $\alpha$  im Abfallgesetz für den Reflexionsgrad (vergl. die Ausführungen oben) , die Gerade bei niedrigeren Energien in die erwartete Horizontale zu bringen. Hier ergab sich durch „Handanpassung“ der



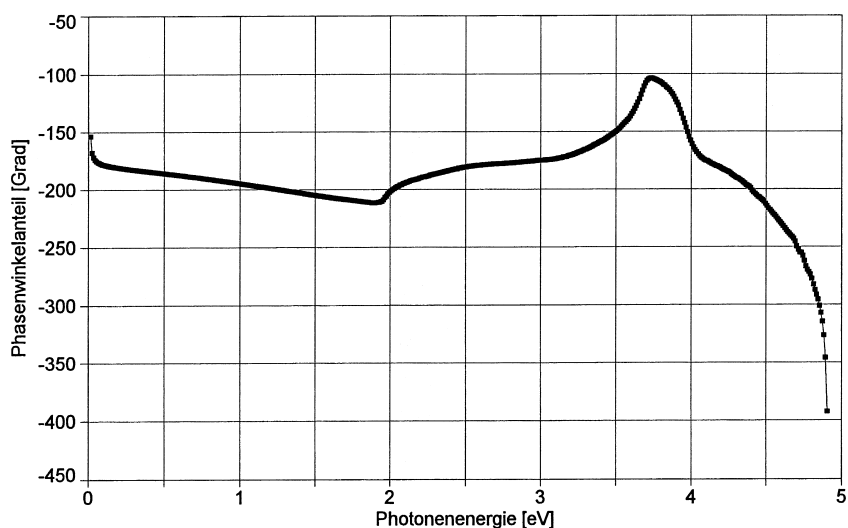


Abb. V.3/2 Reflexions-Phasenwinkel des BDH-HFP aus KKT 0-4,92 [eV] gestützt auf das Spektrum des Reflexionsgrades nach Abb. V.3/1, also ohne den entsprechenden Winkelanteil des  $I(3)$ -Teilintegrals. – Zur Erläuterung siehe Text.

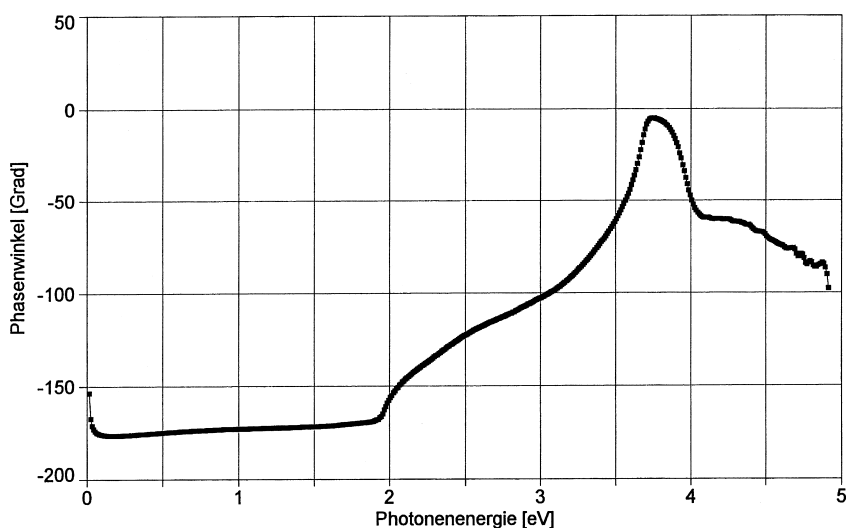


Abb. V.3/3 Reflexions-Phasenwinkel des BDH-HFP aus KKT 0-4,92 [eV] gemäß Abb. V.3/2 jedoch mit(!) Addition des Winkelanteils des  $I(3)$ -Teilintegrals, bei dem als „Optimum“ der Exponent  $\alpha = 2,3$  ermittelt wurde.

Wert  $\alpha = 2,3^*$ . Im Vergleich mit dem theoretischen Wert  $\alpha = 4$  ist dieser Wert signifikant zu klein.

Die in Abb. V.3/2 auftretende starke Verfremdung bei höheren Energien ist nunmehr behoben. Andererseits ist aber noch kein Anstieg bzw. das asymptotisch-monotone Anwachsen des Phasenwinkels auf den Wert Null zu erkennen, wie es immer dann zu erwarten ist, wenn die oberste betrachtete Photonenenergie, hier also  $E = 4,92$  [eV], hinreichend oberhalb aller Absorptionsgebiete liegt.

Bisher sprechen also drei Gründe für die Annahme der Existenz eines höheren, d.h. oberhalb von 5 [eV] gelegenen Anregungsmechanismus:

- 1.) Die DK ist bei 5 [eV] zwar reell, ist aber signifikant größer als Eins bei geringer Dispersion,
- 2.) der aus der Anpassung des Teilintegrals I(3) folgende Exponent  $\alpha = 2,3$  liegt weit abseits des theoretischen Erwartungswertes von  $\alpha = 4$  und
- 3.) der Phasenwinkel läßt bei der höchsten betrachteten Photonenenergie noch nicht den erwarteten asymptotischen Anstieg auf den Wert Null erkennen.

Der Vollständigkeit halber und um später vergleichen zu können, werden noch die folgenden Spektren präsentiert, wie sie sich aus der Kombination aus dem Phasenwinkel-spektrum und dem vorgegebenen spektralen Reflexionsgrad nach den oben ausgeführten Beziehungen Punkt für Punkt gewinnen lassen:

Abb. V.3/4 die Optischen Konstanten  $n$  und  $k$ , dabei gilt für das Maximum der Absorptionszahl  $k_{\max} = k(E = 1,955 \text{ [eV]}) = 6,692$ .  
 $E = 1,955$  [eV] entspricht einer Vakuumwellenlänge des Lichtes von 635 nm.

Interessant ist hierzu zu bemerken, daß die sich bei 4,905 [eV] ergebenden optischen Konstanten mit den Werten  $n(4,905 \text{ [eV]}) = 0,9535$  und  $k(4,905 \text{ [eV]}) = 0,3105$  nicht die Aussage bestätigen, daß bei dieser Photonenenergie die Absorptionszahl gleich Null und die Brechzahl gleich 1,42 sei, entsprechend der Existenz einer reellen DK vom Werte etwa gleich 2 bei dieser Photonenenergie. - Mit beiden (!) Wertepaaren in den optischen Konstanten ergibt sich selbstverständlich der exakt gleiche Wert des experimentell bestimmten Reflexionsgrades von  $R(4,905) = 0,0252$ .

Abb. V.3/5 Real- und Imaginärteil der DK

Schließlich zeigt Abb. V.3/6 den aus den optischen Konstanten zurückgerechneten Spektralverlauf des Reflexionsgrades, der in ersichtlicher Weise exakt mit dem Meßwert-Spektrum des Reflexionsgrades (vergl. Abb. V.3/1) übereinstimmt. - Diese Übereinstimmung zeigt also die innere Richtigkeit bzw. die numerische Korrektheit der hier vollzogenen KKT.

---

\*) Die Anpassung sollte durch eine numerische Prozedur im Sinne einer Optimierungsaufgabe natürlich noch verbessert werden. Deshalb ist der hier angegebene Wert des Exponenten nur als eine erste grobe Information zu verstehen.

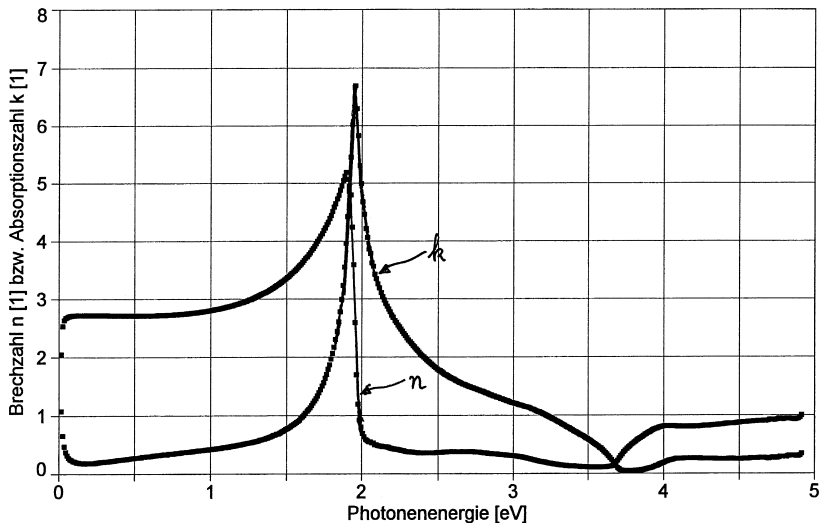


Abb. V.3/4 Spektren der Optischen Konstanten  $n$  und  $k$  des BDH-HFP, wie sie aus der Kombination der Werte von Reflexionsgrad (nach Abb. V.3/1) und Reflexions-Phasenwinkel (nach Abb. V.3/3) erhalten werden.

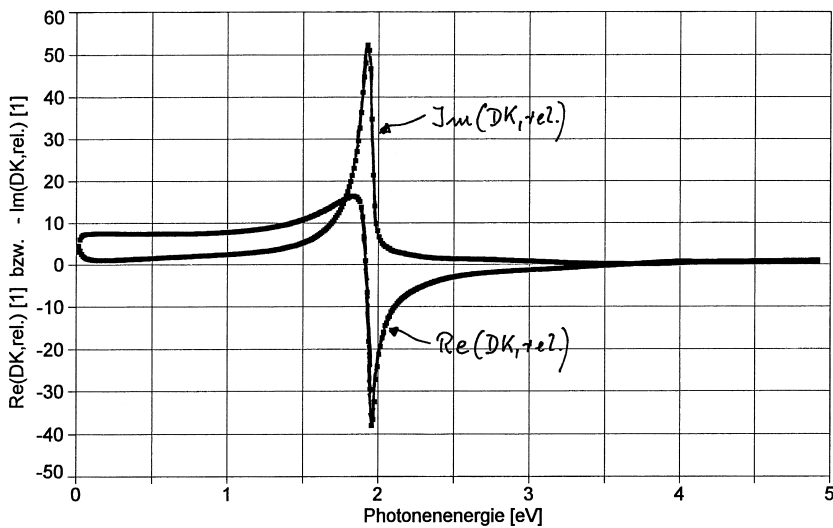


Abb. V.3/5 Spektren von Real- und Imaginärteil der relativen Dielektrizitätskonstanten des BDH-HFP, wie sie aus der Kombination der Werte von Reflexionsgrad (nach Abb. V.3/1) und Reflexions-Phasenwinkel (nach Abb. V.3/3) gewonnen werden.

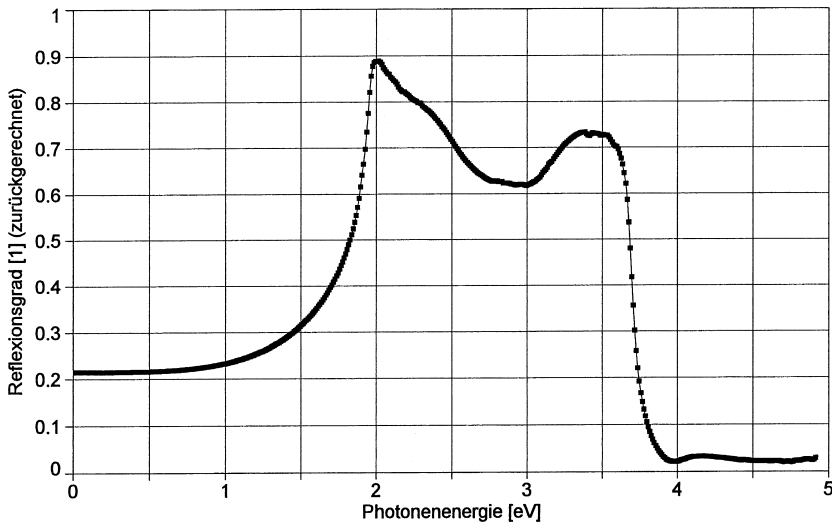


Abb. V.3/6 Spektraler Reflexionsgrad des BDH-HFP, wie er aus den Optischen Konstanten nach Abb. V.3/4 zurückgerechnet wird.

Zur **Durchführung der zweiten Analyse der Reflexionsdaten** mittels der KKT wurde zunächst der Datensatz der „Meßwerte“ durch die Zufügung des spektralen Verlaufs des Reflexionsgrades im Photonenbereich von 5 [eV] bis 20 [eV] erweitert. Es wurde dazu ein bei der Resonanzfrequenz  $E_0 = 10$  [eV] platzierter Oszillator mit unsymmetrischer Dämpfung modellartig so konstruiert, daß dessen Reflexionsgrad bei 5,0 [eV] etwa dem beim obersten Meßwert am BDH-HFP entspricht, so daß sich dort kein abrupter Übergang im Spektrum des Reflexionsgrades ergibt, wenn die Meßwerte so „fortgesetzt“ werden. Diese „glatte“ Fortsetzung mag in den folgenden beiden Zahlenwerten zum Ausdruck kommen:  $R(\text{BDH-HFP}; 4,92 \text{ [eV]}) = 0,02969$ ;  $R(\text{Modell}; 5,1 \text{ [eV]}) = 0,0306$ .

Die Dämpfung wurde insofern unsymmetrisch gestaltet, als auf der niederenergetischen Seite von der Resonanzfrequenz aus zu kleineren Photonenenergien hin ein sigmoider Abfall des Imaginärteils der komplexen dielektrischen Suszeptibilität in der Form einer Fermikante zum Ansatz kam:

$$- \text{Im}(\tilde{\chi}, \text{Modell}) = 2 \cdot A / [\exp(+ (E_0 - E)/E_F)] \quad \text{für } E \leq E_0 \quad (\text{V.3/1})$$

während auf der höherenergetischen Seite der Abfall dem des klassischen Oszillators entsprach:

$$- \text{Im}(\tilde{\chi}, \text{Modell}) = A \cdot E_0 \cdot E_\tau^2 \cdot E / [(E_0^2 - E^2)^2 + E^2 \cdot E_\tau^2] \quad \text{für } E > E_0 \quad (\text{V.3/2})$$

Im vorliegenden Fall wurde folgender Parametersatz verwendet:

$$E_0 = 10 \text{ [eV]}, E_F = 0,4 \text{ [eV]}, E_\tau = 1,5 \text{ [eV]} \text{ und } A = 7,5 \quad (\text{V.3/3})$$

Der Sinn der eingebauten Unsymmetrie in der Dämpfung des hier verwendeten Modelloszillators ist es, auf der niederenergetischen Seite einen steileren Abfall realisieren zu können, der eher der Existenz einer quantentheoretisch begründeten Anregungsschwelle entspricht. Damit wird auch erreicht, daß sich der Absorptionsausläufer weniger weit in den Spektralbereich unter 5 [eV] erstreckt, so daß die dortigen experimentellen Meßwerte nicht mehr wesentlich tangiert werden. Dagegen sollte es auf der höherenergetischen Seite bei dem klassischen Abfall der optischen Konstanten bleiben und damit auch bei dem spektralen Abfall des Reflexionsgrades in der Form eines Potenzgesetzes mit dem theoretischen Exponenten  $\alpha=4$ , auf den sich ja die Berechnung des uneigentlichen bestimmten Teilintegrals  $I(3)$  der KKT stützt. Dieser Abfall entspricht in seinem Ausläufer auch der dispersiven Wirkung freier Ladungsträger. Diese sollten der Modellvorstellung in diesem Spektralbereich oberhalb von 5 [eV] entsprechend ja auch bei der optischen Anregung gebildet werden.

Der obige Imaginärteil der dielektrischen Suszeptibilität ist in diesem Spektralbereich identisch mit dem Imaginärteil der komplexen DK dieses „Modellmediums“, wenn, wie hier vorausgesetzt, in diesem Intervall keine weiteren Absorptionsmechanismen auftreten.

Der Realteil der dielektrischen Suszeptibilität bzw. der Realteil der komplexen DK wurde mittels der für die komplexe DK gültigen Kramers-Kronig-Relation (siehe oben) berechnet, wobei die HF-DK des Modellmediums in diesem Spektralbereich oberhalb von 5 [eV] als die des Vakuums, also gleich Eins gesetzt wurde. Aus der komplexen DK lassen sich dann, wie oben angegeben, die Optischen Konstanten und schließlich der Reflexionsgrad in diesem Spektralbereich berechnen.

Abb. V.3/7 zeigt den jetzt als vorgegebenes „Meßwertspektrum“ verwendeten Verlauf des Reflexionsgrades, der von 0 bis 5 [eV] Photonenenergie aus den Daten gemäß Abb. V.3/1 besteht und darüber die Modelldaten enthält. Mit diesem bis 20 [eV] ergänzten Reflexionsspektrum wurde nun die KKT zur Gewinnung des Phasenwinkelspektrums durchgeführt. Dabei wurde zunächst auch wieder der Phasenwinkelanteil ohne(!) den Anteil des Teilintegrals  $I(3)$  berechnet, um dessen Einfluß separiert studieren zu können (siehe Abb. V.3/8). Aus dem dann schließlich vollständigen Phasenwinkelspektrum (siehe Abb. V.3/9) wurden anschließend in Kombination des vollständigen Phasenwinkelspektrums mit dem Reflexionsspektrum wieder die Optischen Konstanten (siehe Abb. V.3/10) sowie Real- und Imaginärteil der relativen DK (siehe Abb. V.3/11) gewonnen. Abb. V.3/12 zeigt noch das aus den Optischen Konstanten „zurückgerechnete“ Spektrum des Reflexionsgrades, das auch hier mit dem „Meßdaten“-Spektrum (vergl. Abb. V.3/7) exakt übereinstimmt.

Die folgende Kommentierung soll die Ergebnisse, auch im Vergleich mit der „ersten Analyse“ im Spektralbereich von 0 bis 5 [eV], erläutern:

1. Das mittels der KKT über den Spektralbereich von 0 bis 20 [eV] gewonnene Phasenwinkelspektrum in Abb. V.3/8, das also den Phasenwinkelanteil aus dem uneigentlichen bestimmten Teilintegral von 20 [eV] bis Unendlich nicht enthält, zeigt die typische „Verfremdung“, wie sie dem Prinzip nach auch in den vorangegangenen konkreten Transformationsbeispielen aufgetreten ist: Die „Schiefelage“ mit etwa linearer Abweichung nach unten und die quasi-exponentielle Abweichung nach unten am Ende des Spektralbereichs der Transformation. Letzteres hat, wie oben schon erwähnt, seinen Grund darin, daß dort die „betrachtete“ Frequenz  $\omega_b$  zu nahe an die Frequenz  $\omega_{\max}$  der oberen „Meßgrenze“ heranrückt, so daß der „Rundungsfehler“ von gravierendem Einfluß wird.

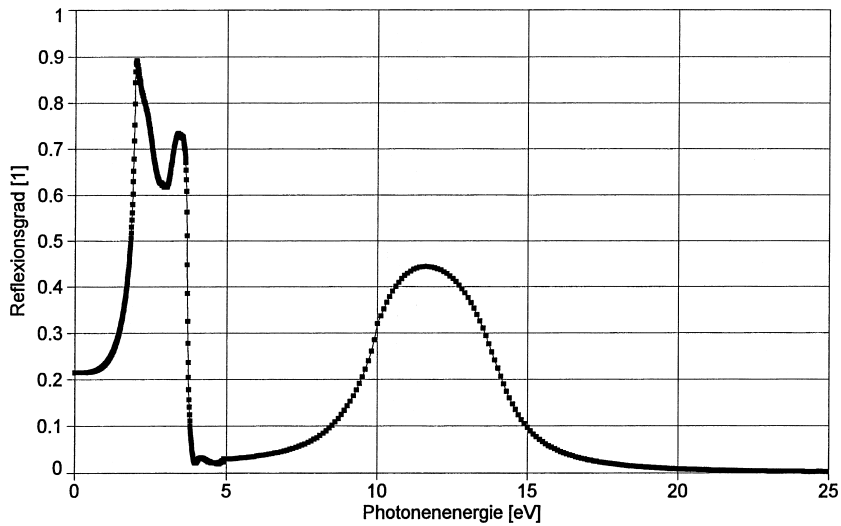


Abb. V.3/7 Spektraler Reflexionsgrad des BDH-HFP in Kombination der experimentellen Meßdaten bis 4,92 [eV] (siehe Ab. V.3/1) mit einer Ergänzung von 5 [eV] bis 20 [eV], die einen höheren Anregungsmechanismus mit maximaler Absorption bei ca. 10 [eV] in einer Modell-darstellung berücksichtigt. - Zur Erläuterung siehe Text.

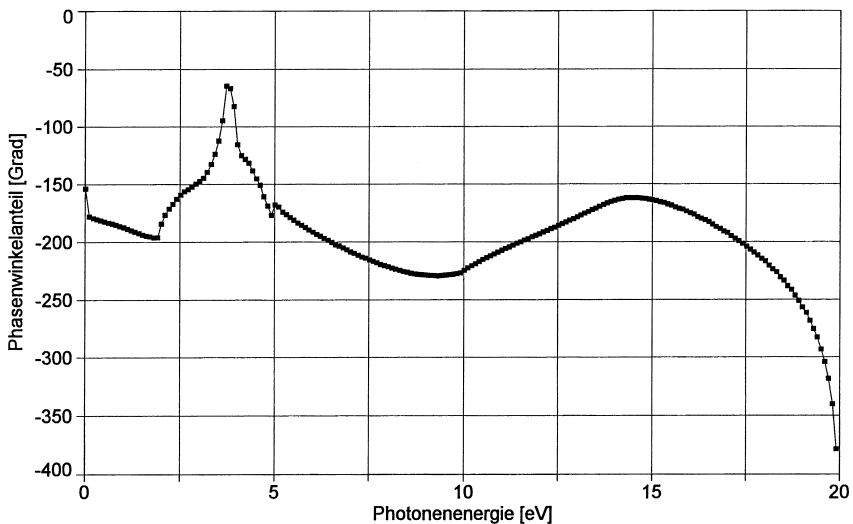


Abb. V.3/8 Reflexions-Phasenwinkel des BDH-HFP aus KKT 0-20 [eV] gestützt auf das Spektrum des Reflexionsgrades nach Abb. V.3/7 jedoch ohne den entsprechenden Winkelanteil des I(3)-Teilintegrals. - Zur Erläuterung siehe Text.

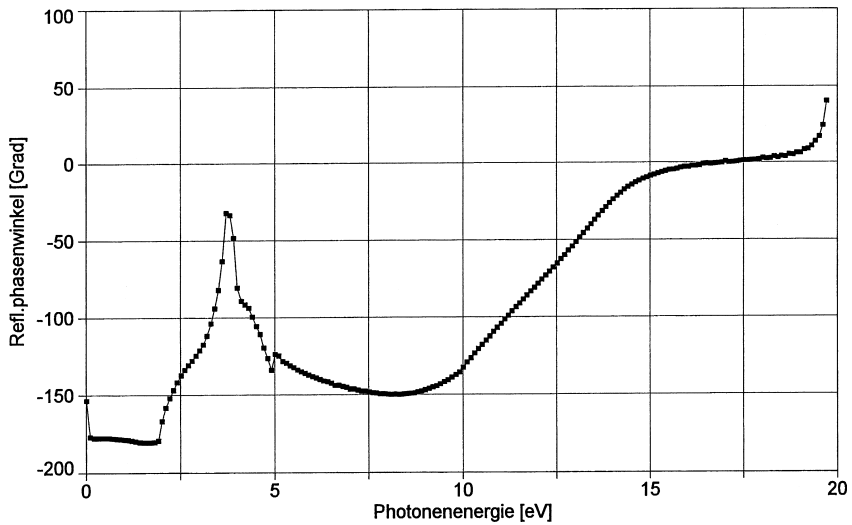


Abb. V.3/9 Reflexions-Phasenwinkel des BDH-HFP aus KKT 0-20 [eV] gemäß Abb. V.3/8 jedoch mit(!) Addition des Winkelanteils des I(3)-Teilintegrals, bei dem als „Optimum“ der Exponent  $\alpha = 4,7$  ermittelt wurde.

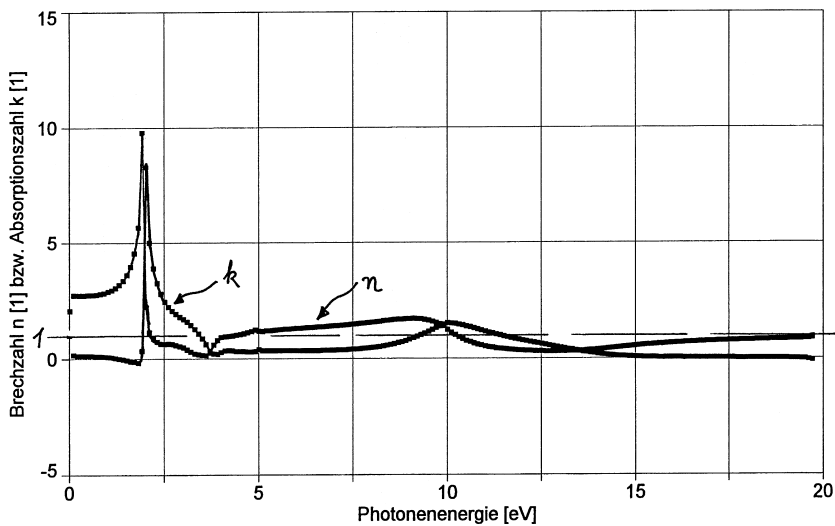


Abb. V.3/10 Spektren der Optischen Konstanten  $n$  und  $k$  des BDH-HFP, wie sie aus der Kombination der Werte von Reflexionsgrad (nach Abb. V.3/7) und Reflexions-Phasenwinkel (nach Abb. V.3/9) erhalten werden.

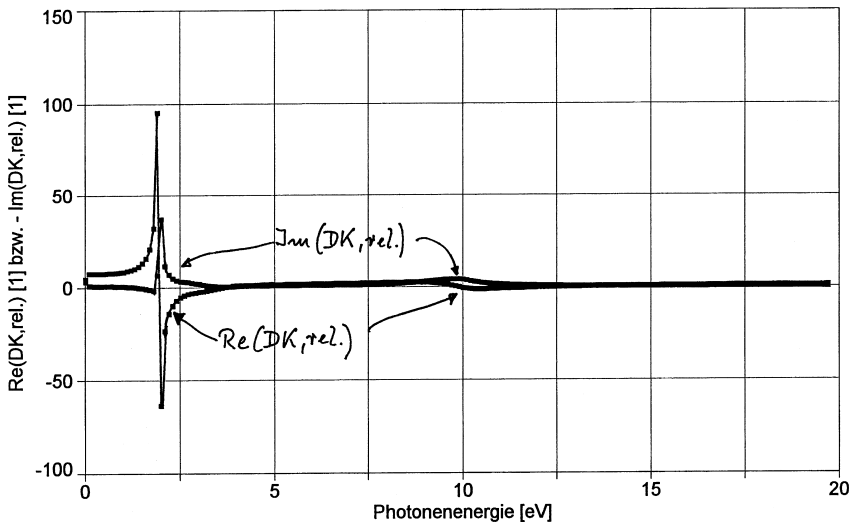


Abb. V.3/11 Spektren von Real- und Imaginärteil der relativen Dielektrizitätskonstanten des BDH-HFP, wie sie aus der Kombination der Werte von Reflexionsgrad (nach Abb. V.3/7) und Reflexions-Phasenwinkel (nach Abb. V.3/9) gewonnen werden.

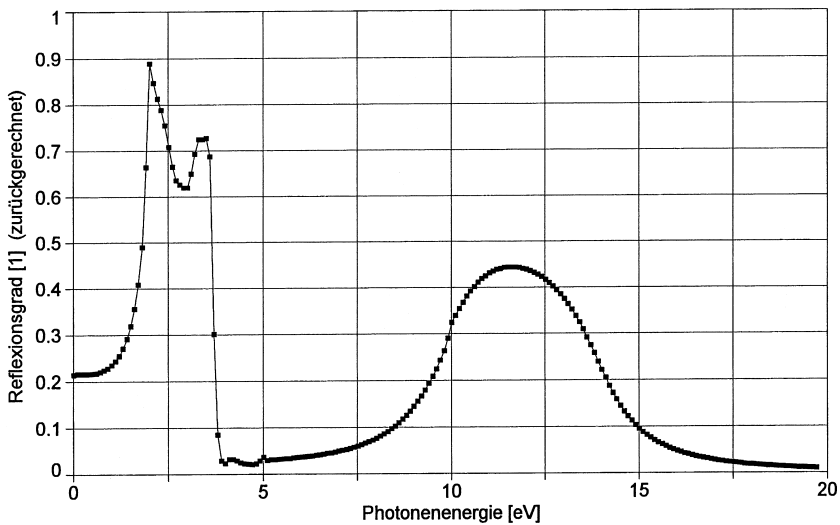


Abb. V.3/12 Spektraler Reflexionsgrad des BDH-HFP, wie er aus den Optischen Konstanten nach Abb. V.3/10 zurückgerechnet wird. Es ergibt sich exakte Übereinstimmung mit dem Spektrum in Abb. V.3/7, das Ausgangspunkt der KKT war.



2. Das vollständige und damit auch den I(3)-Anteil enthaltene Phasenwinkelspektrum in Abb. V.3/9 verläuft nunmehr ganz im Sinne der Erwartung: Von dem Phasenwinkel -180 Grad ausgehend und zunächst auf konstantem Wert verbleibend, steigt der Phasenwinkel nach passieren der durch die spektral selektive Absorption strukturierten Form schließlich asymptotisch „von unten“ gegen den Phasenwinkel Null an. Dieser wird hier praktisch bereits bei der Photonenenergie 17,5 [eV] erreicht. Der Endbereich mit der hier „aufsteigenden“ Abweichung oberhalb von 17,5 [eV] ist wohl immer noch auf den Rundungsfehler bei der Berechnung des Teilintegrals I(2) zurückzuführen, der von dem Spektralverlauf des Wertes des Teilintegrals I(3) natürlich nicht aufgehoben werden kann. - Aus diesem Grund wurde oben bereits darauf hingewiesen, das der höchste Frequenzwert von  $\omega_b$  tunlichst nur zu etwa 90 % der Frequenz der oberen Meßwertgrenze gewählt werden soll. Dem würde hier eine obere Grenze des darzustellenden Phasenwinkelspektrums von 18 [eV] entsprechen.

Beachtenswert ist der sich hier zu  $\alpha = 4,7$  als „optimal“ ergebende Wert des Exponenten im Potenzgesetz zur Erfassung des spektralen Abfalls des Reflexionsgrades. Dieser Wert liegt signifikant näher am theoretischen Wert  $\alpha = 4$ , der sich im Sinne der Drude-Theorie für freie Ladungsträger ergibt, während sich in der ersten Analyse der Wert  $\alpha = 2,3$  ergab. Ungeachtet der Tatsache, daß es sich in beiden Fällen um eine verbesserungsfähige Anpassungsprozedur gehandelt hat, spricht das Ergebnis aber eindeutig zugunsten der Hinzunahme des zusätzlich zum „Farboszillator“ auftretenden höherenergetischen Anregungsprozesses oberhalb von 5 [eV] Photonenenergie.

3. Die sich aus der Punkt-für-Punkt-Kombination des durch KKT gewonnenen Phasenwinkels mit dem vorgegebenen Reflexionsgrad ergebenden Spektren der beiden Optischen Konstanten  $n$  und  $k$  lassen in perfekter Form die beiden Absorptionsmechanismen mit ihrem (relativen) Maximum von  $k_{\max, \text{rel}}(2,015 \text{ [eV]})=8,283$ , entsprechend einer Lage bei der Vakuumwellenlänge des Lichtes von 615,7 [nm], bzw.  $k_{\max, \text{rel}}(10,015 \text{ [eV]})=1,515$  erkennen, wobei sowohl der spektrale Verlauf der Brechzahl als auch der der Absorptionszahl dem gewohnten Bild eines relativ selektiven dispersiven Wechselwirkungsmechanismus entsprechen. Der Verlauf in detaillierter Form könnte dabei weiterhin analysiert werden, um aus der genauen Funktion spezifische Aussagen über die Zustandsdichte, die Besetzungswahrscheinlichkeit und die Übergangswahrscheinlichkeit der beteiligten Energieniveaus zu ermitteln. – Eine solche weitergehende Auswertung ist jedoch nicht mehr Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

4.) Als Folge der dispersiven Wirkungen der beiden Resonanzabsorptionsstellen treten je zwei, d.h. also insgesamt vier Spektralpunkte mit  $n=k$  auf, bei denen also der Realteil der DK Null ist. Von besonderer Bedeutung ist die Nullstelle des Realteils der DK, die auf der höherenergetischen Seite etwas neben der Photonenenergie der Resonanzabsorption liegt. Hier tritt die sogen. Plasmaresonanz in der Form einer longitudinalen Schwingungsmoden auf, man spricht auch von der Anregung des „longitudinalen Excitons“, während die eigentliche Resonanzabsorption der Erzeugung des „transversalen Excitons“ zuzuordnen ist. Die Energie- bzw. Frequenzdifferenz zwischen den Resonanzanregungen der transversal-optischen und der longitudinal-optischen Mode hängt generell von der sogen. „Oszillatorenstärke“ der selektiven optischen Anregung ab. Im Falle des klassischen harmonischen Oszillators wird diese Frequenzdifferenz also von den Individualparametern der

Bewegungsgleichung, von der Hochfrequenz-DK des Einbettungsmediums und von der Konzentration des Oszillatoren bestimmt. Bei quantenmechanisch zu beschreibenden optischen Anregungen wird die „Oszillatorenstärke“ unter Bezug auf die beteiligten Energieniveaus von den Spektralfunktionen der kombinierten Zustandsdichte, der Übergangs- und Besetzungswahrscheinlichkeiten sowie von Auswahlregeln bestimmt. – Auf eine entsprechende Auswertung bzw. Bestimmung dieser Frequenzdifferenz beim BDH-HFP soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Im Reflexionsspektrum drückt sich das Auftreten der Plasmasenanzenz i. allg. in einem sekundären Reflexionsmaximum bzw. dem Beginn des steilen Abfalls des Reflexionsgrades zu höheren Energien hin aus. Im vorliegenden Fall treten diese Stellen mit  $n=k$  nach Ausweis der Spektralkurven der Optischen Konstanten bei 3,715 [eV] und 13,515 [eV] auf.

5. Im Zusammenhang mit der resonanzartigen Anregung des Farboszillators tritt im vorliegenden Fall kein Spektralbereich auf, in dem der Realteil der DK negativ und überdies der Imaginärteil der DK Null oder dem Betrage nach höchstens vernachlässigbar klein ist. Wäre dies der Fall, so käme es bezüglich der Lichtausbreitung in dem Medium zu der Evaneszent-Mode mit Totalreflexion auch bei senkrechter Inzidenz. Dementsprechend tritt auch im vorliegenden Fall im Reflexionsspektrum kein Spektralbereich mit einem Reflexionsgrad gleich Eins bzw. nahe bei Eins auf. Der Grund ist in den spezifischen Dämpfungsverhältnissen zu sehen: Die Absorption klingt auf der höherenergetischen Seite abseits der Resonanzabsorption nicht schnell genug ab, während andererseits dort aus gleicher Ursache der Realteil der DK keine hinreichend großen negativen Werte erreicht, d.h. mit wachsender Photonenenergie also sehr bald schon wieder positiv geworden ist. – Auch dieses Phänomen war oben schon Gegenstand eines Hinweises.

6. Der höherenergetische Bereich der Optischen Konstanten bis 20 [eV] enthält bereits ab etwa 15 [eV] in hinreichender spektraler Ausprägung und Ausdehnung die theoretisch zu erwartenden asymptotischen Ausläufer: Die Brechzahl ist positiv [z.B. ist  $n(17,115 \text{ [eV]}) = 0,7218$ ] und nähert sich „von unten“ dem Wert Eins. Andererseits ist die Absorptionszahl praktisch bereits vollständig auf Null abgesunken [z.B. ist  $k(17,115 \text{ [eV]}) = 6,765 \cdot 10^{-4}$ ].

7. Der Spektralverlauf von Real- und Imaginärteil der DK (s. Abb. V.3/11) entspricht nach Form und Aussage dem der optischen Konstanten. Eine neuerliche, wiederholende Diskussion erübrigt sich also. Trotzdem erscheinen die Kurven für den Kenner recht informativ und an der relativen Gestalt und Größe der Dispersions- sowie Absorptionsgebiete in der Nähe der beiden „Oszillatoren“ ist deren relatives dispersives Gewicht gut abzulesen. – Das Betragsmaximum des Imaginärteils der DK und damit das Maximum der Energiedissipation bei der optischen Anregung beträgt:  $|\text{Im}(\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}, 2,015 \text{ [eV]})| = 36,6$ , während andererseits für das zweite, sekundäre Maximum gilt:  $|\text{Im}(\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}, 9,814 \text{ [eV]})| = 3,99$ .

8. Schließlich zeigt Abb. V.3/12 mit der Darstellung des aus den optischen Konstanten „zurückgerechneten“ Spektrums des Reflexionsgrades durch die perfekte Übereinstimmung mit dem Ausgangs-Meßwert-Spektrum, daß sich auch in diesem Fall der Handhabung der KKT die Ergebnisse in sich konsistent und die numerischen Rechnungen hinreichend exakt sind.

**Abschließend ist zur konkreten zweiten Analyse** der Meßdaten einschließlich ihrer Ergänzung in einem oberhalb von 5 [eV] gelegenen Spektralbereich zu sagen, daß hier-

durch ein geschlosseneres Bild vom gesamten Dispersionsverhalten des Einkristalls BDH-HFP gewonnen wurde. Zugleich wird aber dennoch die erste Analyse insofern erhärtet, als sich auch hier die Existenz und die spektrale Lage des singulären „Farboszillators“ bestätigt, der ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum im VIS-Spektralbereich besitzt. Das Absorptionsmaximum liegt: nach [H1] bei 635 nm, nach der ersten Analyse ebenfalls bei 635 [nm] und nach der zweiten Analyse bei 615,7 [nm]. Letzteres entspricht einer spektralen Variation von (nur) 3 %. Eine geringe Verschiebung der Resonanz nach der zweiten Analyse ist insofern verständlich, als der „Farboszillator“ nach Ausweis der Gesamt-DK-Funktion nunmehr in einem Medium suspendiert ist, das bei weit höher liegender Photonenenergie noch einen Anregungsmechanismus besitzt. Dadurch ist für den „Farboszillator“ seine „Hochfrequenz-DK (HF-DK)“ etwas angehoben. War diese HF-DK im Sinne der ersten Analyse gleich Eins, so beträgt ihr Wert bei 1,9 [eV] nach der zweiten Analyse  $\tilde{\epsilon}_{\text{rel.HF}}(1,9 \text{ [eV]}) = 1,78$ .

Diese sich jetzt aus der Anwendung der KKT über den erweiterten Spektralbereich ergebende modifizierte Spektralfunktion der komplexen DK führt auch zur Veränderung in Bezug auf die daraus gewonnenen Werte der Individualparameter des „Farboszillators“. Da eine Erhöhung der „Hochfrequenz-DK“ bewirkt, daß bei ungeänderter Resonanzfrequenz des Einzeloszillators das Reflexionsmaximum spektral verschoben wird, so ergibt sich umgekehrt bei experimentell bestimmter, d.h. vorgegebener spektraler Lage des Maximums des Reflexionsgrades im Rahmen einer Modellanalyse eine andere Resonanzfrequenz, wenn bei der Berechnung eine geänderte Hochfrequenz-DK verwendet wird. Im vorliegenden Fall ergibt sich als Folge der Anhebung der Hochfrequenz-DK gegenüber dem Resultat der KKT über dem verkürzten Spektralbereich der „Meßwerte“ erwartungsgemäß eine (geringfügige) Erhöhung der Resonanzfrequenz (vergl. oben).

Es wurde bereits auf den Widerspruch in der ersten Analyse hingewiesen, keinen höheren Oszillator zu berücksichtigen, jedoch an der oberen Meßgrenze bei 5 [eV] eine rein reelle relative DK vom Wert ca. 2 zu konstatieren. Nach der zweiten Analyse hat bei 5 [eV] die komplexe DK folgenden Wert:  $\tilde{\epsilon}_{\text{rel}}(5,015 \text{ [eV]}) = (1,223 - i \cdot 0,898)$ . Der Reflexionsgrad an dieser Stelle ist dabei derselbe. Die komplexe DK variiert im Bereich um 1,9 [eV] im übrigen, wie in der Abb. V.3/11 dargestellt, nur relativ schwach mit der Photonenenergie.

Es bleibt noch festzustellen, daß der in der zweiten Analyse etablierte höhere, d.h. oberhalb von 5 [eV] gelegene, Anregungsmechanismus in seiner spektralen Lage und in seiner Parameterausgestaltung nur eine erste Annahme darstellt. Es bleibt „beruhigend“, daß offenbar die in der Analyse erscheinende spektrale Lage des Resonanzabsorptionsmaximums des „Farboszillators“ durch den dielektrischen Einfluß dieser Modellannahme nicht wesentlich modifiziert wird. Man wird diese „Unschädlichkeit“ auch von real existierenden Anregungsmechanismen in diesem höherenergetischen Spektralbereich erwarten können. Letztlich sollten allerdings die Messungen des Reflexionsgrades bis wenigstens 20 bis 30 [eV] Photonenenergie ausgedehnt werden, um die Existenz der höheren Anregung zu bestätigen und zugleich deren dielektrische Parameter näher spezifizieren zu können. - Entsprechende apparative Möglichkeiten bestehen beim BESSY, Berlin, wo spektroskopisch einsetzbare Strahlung bis  $10^4$  [eV] Photonenenergie zur Verfügung steht.

Ganz zum Schluß sollte nicht vergessen werden zu erwähnen, daß, selbst bei dem derzeit noch beschränkten Meßbereich bis 5 [eV] Photonenenergie, die so klar interpretierbaren Ergebnisse der mittels der KKT erfolgten Analysen der experimentelle Reflexionsdaten des BDH-HFP auch eine deutliche Bestätigung für die hervorragende meßtechnisch-spektroskopische Qualität der bisher durchgeführten Experimente darstellen.

## VI Zusammenfassung

Für lineare komplexe Response-Funktionen, also Funktionen die Ursache und Wirkung in einen mathematisch formulierten Zusammenhang setzen, gilt die sogen. Kramers-Kronig-Relation (KKR). Sie liefert den modellfreien, d.h. prinzipiellen inneren Zusammenhang zwischen dem Real- und dem Imaginärteil dieser Response-Funktion in der Form einer Integraltransformation. Eine Übertragung der KKR auf den komplexen Reflexionsfaktor der optischen Reflexion unter senkrechter Inzidenz wird praktiziert, ist aber vom Grundsatz her problematisch, da der Reflexionsfaktor keine Response-Funktion im eigentlichen Sinne darstellt. Eine entsprechende Transformationsprozedur, um aus dem Spektralverlauf des (experimentell relativ einfach meßbaren) Betrages des Reflexionsfaktors das Spektrum des Phasenwinkels bei der Reflexion zu gewinnen, wird aber angestrebt, um auf diese Weise die optischen Konstanten von Materialien bzw. deren komplexe dielektrische Funktion bestimmen zu können.

Die hinreichend genaue Kenntnis des Phasenwinkels im optischen Reflexionsfaktors ist ferner von Bedeutung im Rahmen der interferometrischen Meßtechnik, wenn es gilt, Distanzen mit einer geometrischen Auflösung von Bruchteilen der Wellenlängen der verwendeten optischen Strahlung zu bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst diese Übertragungsproblematik erläutert und diskutiert. Die primäre Schwierigkeit, die entsprechende „Kramers-Kronig-Transformation“ (KKT) durchführen zu können, liegt in der Divergenz des benötigten bestimmten Integrals im Frequenzbereich von Null bis Unendlich. Unter gewissen Voraussetzungen existiert jedoch das „uneigentliche“ bestimmte Integral, das auch angegeben werden kann, so daß eine KKT zur Gewinnung des Spektrums des Phasenwinkels bei der optischen Reflexion aus dem Spektrum des Reflexionsgrades bei senkrechter Inzidenz möglich ist.

Eine zweite Schwierigkeit bei dieser Anwendung der KKT ist darin begründet, daß der Spektralbereich des experimentell bestimmten Betrages des Reflexionsfaktors bzw. des Reflexionsgrades apparativ bedingt u.U. zu klein ist, da die Messungen i. allg. weder bei der Photonenenergie Null beginnen, noch bis zu hinreichend großen Photonenenergien reichen. Deshalb wird vorgestellt und diskutiert, wie bei der KKT mit der Addition von entsprechenden Teilintegralen gearbeitet werden kann. Dabei sind einige Teilintegrale entweder mit Hilfe einer Modelldarstellung des Reflexionsgrades oder als Mittelwert mit Hilfe von „Referenzwerten“ für den Phasenwinkel zu gewinnen.

Die Methode der „subtraktiven KKT“ (SKKT) stellt eine Alternative dar, die kritischen Spektralbereiche, für die keine Messungen vorliegen, in ihrer Wirkung so abzuschwächen, daß eine deutlich höhere Genauigkeit im Endresultat, d.h. bezüglich des Spektrums des Phasenwinkels, erzielt wird.

Eine weitere Verbesserung der Genauigkeit läßt sich mit Hilfe einer „Korrektur-Prozedur“ erzielen, die sich auf einen oder mehrere Phasenwinkel-Referenzwerte stützt, die aufgrund anderweitiger Einschätzung des Materials als „sicher“ gelten können.

Die theoretischen Erörterungen zur Handhabung der KKT zur Gewinnung des Phasenwinkelspektrums werden konkretisiert bzw. erläutert durch die Präsentation von drei praktischen Beispielen:

Im ersten Beispiel handelt es sich um den numerisch vollständig berechenbaren Modellfall eines „klassischen Oszillators“, so daß das Ergebnis der KKT und die mit Hilfe des gewonnenen Spektrums des Phasenwinkels bestimmten optischen bzw. dielektrischen Eigenschaften dieser „Modellsubstanz“ unmittelbar mit der „direkten“ Berechnung, d.h. mit der theoretischen Erwartung dieser Größen verglichen und deshalb kritisch diskutiert werden können.

Im zweiten Beispiel handelt es sich um reines Silizium, für das einerseits experimentelle Spektren des Reflexionsgrades in einem relativ ausgedehnten Spektralbereich vorliegen, andererseits aber auch eine gut brauchbare Modelldarstellung der komplexen Dielektrizitätskonstanten für den gesamten Spektralbereich von Null bis 20 [eV] Photonenenergie existiert. Auf diese Weise ist es auch hier im Fall einer realen Substanz möglich, die erzielten Ergebnisse in ihrer Genauigkeit einschätzen zu können. Damit werden konkrete Handhabungsfragen der KKT ein weiteres Mal erläutert. Da diese Anwendung der KKT an einem bekannten Elementhalbleiter erfolgt, dem in der Praxis eine besondere Bedeutung zukommt, erscheint das Beispiel in spezieller Weise informativ.

Das dritte Beispiel bezieht sich auf einen „modernen“ Farbstoffkristall vom Typus eines Polymethins, der eine spezielle supramolekulare Ordnung besitzt. Die Besonderheit dieser Substanz drückt sich darin aus, daß die Farbwirkung praktisch nur von einem einzigen starken dielektrisch wirksamen excitonischen Anregungsprozess im sichtbaren Spektralbereich bestimmt ist, so daß das Dispersionsverhalten, das dem eines klassischen Oszillators ähnelt, mit relativ wenigen Parametern bereits gut modelliert werden kann. bzw. einer „klassischen“ Dispersionsdiskussion zugänglich ist. Die Analyse der optischen Eigenschaften mit Hilfe der KKT wird hier jedoch in zweifacher und damit gegenüber dem Literaturstand in erweiterter Weise durchgeführt, um die Frage zu klären, ob nicht im höherenergetischen Spektralbereich, d.h. oberhalb von 5 [eV] Photonenenergie, eine weitere Anregungsabsorption auftritt, die das dielektrische Verhalten der Substanz verändert. - Dem Resultat nach ergeben sich tatsächlich gewichtige Hinweise auf die Existenz einer höherenergetischen Anregung, die u.U. auf die Anregung der Elektronen aus der molekularen Bindung in den freien Zustand zurückzuführen ist.

Insgesamt kann man feststellen, daß die vorliegenden Ausführungen die Probleme der Übertragung der Kramers-Kronig-Relation auf den komplexen optischen Reflexionsfaktor ausführlich darstellen, die Handhabung der entsprechenden Kramers-Kronig-Transformation zur Bestimmung des Phasenwinkels bei der optischen Reflexion praxisnahe erläutern und eine Einschätzung der erzielbaren Genauigkeit der Resultate erlauben. Das gilt dann auch für die aus der Kombination des Reflexionsgrades mit dem Phasenwinkel gewonnenen Optischen Konstanten bzw. für die komplexe Optische Funktion, mit deren Hilfe die dielektrischen Eigenschaften einer Substanz erfaßt werden.

Ein relativ ausführliches Literaturverzeichnis erlaubt es dem Leser, den gesamten Problembereich der Übertragung bzw. der Handhabung der KKT in Bezug auf die Gewinnung des Phasenwinkelspektrums aus dem Spektrum des optischen Reflexionsgrades bei senkrechter Inzidenz zu überblicken und in seiner Entwicklung etwa seit 1945 zu verfolgen.

### Danksagung

Bei Herrn PD Dr. Lars Dähne, Berlin, bedanke ich mich für die Zuverfügungstellung der Reflexionsdaten der von ihm präparierten und untersuchten BDH-HFP-Farbstoffkristalle. Seine bereits publizierten Ergebnisse bezüglich der gewonnenen optischen Konstanten ermöglichten weiterhin einen Vergleich mit den hier gewonnenen Ergebnissen und damit eine gemeinsame kritische Diskussion, für die ich ihm ebenfalls bestens danke.

Herrn Prof. Dr. G. Weiser, Marburg, danke ich für die ermöglichte Einsichtnahme in den unter [F6] zitierten Bericht, der insbesondere die Numerik der KKT behandelt.

Die Abb. V.2/ 1 bis 4 wurden mit dankenswerter Erlaubnis der Braunschweigischen Wiss. Ges. aus der Publikation des Autors [G 2] übernommen.

## VII Literaturverzeichnis \*)

### A Ursprungsarbeiten zur Kramers-Kronig-Relation:

- [Aa] H.A.KRAMERS, Atti del cong.intern.fis., vol.2, (Como 1927), p.545
- [Ab] H.A.KRAMERS, Die Dispersion und Absorption von Röntgenstrahlen, Phys.Z., vol. 30 (1929), p. 522-523
- [Ac] R. DE L.KRONIG, On the Theory of Dispersion of X-rays J.Opt.Soc.Amer., vol. 12 (1926), p. 547-557
- [Ad] R. DE L.KRONIG, Dispersionstheorie im Röntgengebiet, Phys. Z., vol.30 (1927), p.521-523

### B Grundsätzliche Arbeiten bzw. zusammenfassende Literatur zur Kramers-Kronig-Relation:

- [B1] J.S.TOLL, PH.D.THESES, Princeton Univ. 1952 (unpublished)
- [B2] J.S.TOLL, Causality and the Dispersion Relation: Logical Foundation, Phys.Rev., vol.104 (1956, No.6, Dec.), p. 1760-1770
- [B3] H.M.NUSSENZVEIG, Causality and Dispersion Relations, The University of Rochester A Volume in the MATHEMATICS IN SCIENCE AND ENGINEERING Series October 1972. 442 pp. Academic Press, New York
- [B4] J.HILGEVOORD, Dispersionsrelation und kausale Beschreibung – Eine Einführung in die Dispersionsrelation in der Feldtheorie, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1962

---

\*) Das vorangestellte „#“ kennzeichnet die Kommentierung des Autors.

- [B5] N. G. VON KAMPEN, Kausalität und die Kramers-Kronig-Relation, Teil I, Ned. Tijdschr. Naturkde, vol. 24 (1958), p. 1-14
- [B6] J. C. CANIT, M. BILLARDON and J.BADOZ, Experimental Verification of Kramers-Kronig Relationship, J. Phys., vol. 32 (1971, Aug.-Sept.), p. 691-699
- [B7] HENDRIK W. BODE, Network Analysis and Feedback Amplifier Design, Verlag D. van Nostrand Company, Inc., Princeton, N. J., 1945  
# Sehr ausführliche und grundlegende Darstellung über die KKT einschließlich funktionentheoretisch-mathematischer Grundlegendiskussion.
- [B8] G. R. SCREATION (Editor), Dispersion Relations, [ Scottish Universities' Summer School ] Oliver and Boyd, Edinburgh, 1961
- [B9] W. G. EGAN and TH. W. HILGEMAN, Optical Properties of Inhomogenous Materials, Academic Press, New York 1979
- [B10] K.-D. BECKER, Ausbreitung elektromagnetischer Wellen, Springer-Verlag, Berlin 1974
- [B11] E. MEYER und D. GUICKING, Schwingungslehre, Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1974  
# KKT als „Hilbert-Transformation“ s. Seite 140 ff.
- [B12] G.R.SCREATION, Dispersion Relations, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1961  
# Ausgefallene und theoretische Anwendung der KKR auch in der Kernphysik und der Physik der Elementarteilchen.

### **C Spezielle Arbeiten zur Anwendung der KKR zwecks Bestimmung der komplexen Brechzahl aus Reflexionsdaten**

- [C1] DAVID Y. SMITH, Comments on the Dispersion Relations for the Complex Refractive Index of Circularly and Elliptically Polarized Light, J. Opt. Soc. Am., vol.66 (1976, No.5, May), p. 454-554
- [C2] D.M.ROESSLER, Kramers-Kronig analysis of non-normal incidence reflection, Brit.J.Appl.Phys., vol.16 (1965), p. 1359-1366
- [C3] F.STERN, Elementary Theory of the Optical Properties of Solids, p. 299 - 408 in: F.Seitz and D.Turnbull (Editors), Solid State Physics, Vol. 15 (1963), Academic Press, New York
- [C4] R.K.AHRENKIEL, Modified Kramers-Kronig Analysis of Optical Spectra, Opt. Soc. Am., vol. 61 (1971, Dec., No.12),p.1651-1655 Ergänzung dazu: JOSAs, vol. 62 (1972, Aug. No. 8), p.1009  
# „Subtraktive KKT“ und Korrekturverfahren zum Phasenwinkel
- [C5] B.HARBECKE, Applikation of Fourier's Allied Integrals to the Kramers-Kronig-Transformation of Reflectance Data, Appl. Phys. A, vol. 40 (1986), p.151-158
- [C6] J. VINCENT-GEISSE, Intégration des équations de dispersion relation entre absorption et dispersion, J.Physique, vol. 24 (1963, Avril), p. 259
- [C7] H.R. PHILLIP and E.A. TAFT, Kramers-Kronig Analysis of Reflectance Data for Diamond, Phys. Rev., vol.136 (1964), p. A1445-A1448

- [C8] K. JEZIERKI, J. MISIEWICZ, J. WNUK and J.M. PAWLIKOWSKI, Kramers-Kronig analysis of the Optical Constants of  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  and  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , Part I : Optica Applicata, vol.11 (1981), p.571-597; Part II: Optica Applicata, vol.11 (1981, No. 4), p. 599-611 [ II. Subtractive KK method and some improvement of Leveque method ]
- [C9] J.METZDORF, Dispersionsrelationen der magnetooptischen Differenzeffekte in Faraday-Konfiguration: Vergleich von Tensor und Skalarform, Optik, vol. 61 (1982, No.3), p. 279-292
- [C10] M.T.THOMAZ and H.M.NUSSENZVEIG, Dispersion Relations and Sum Rules for Natural Optical Activity, Ann.Phys. (N.Y.), vol. 139 (1982, 1, Mai), p. 14-35
- [C11] D.M.ROESSLER, Kramers-Kronig analysis of reflection data, Brit. J. Appl. Phys., vol. 16 (1965), p. 1119-1123 { zitiert in D.M.Roessler [C2] }  
 # Eine frühere Diskussion des Problems der Extrapolation des Spektrums des Reflexionsgrades in Richtung sehr hoher Frequenzen in Verbindung mit der Frage der Konvergenz der KKT zur Erlangung des Phasenwinkels.
- [C12] MANUEL CARDONA, Optical Constants of Insulators: Dispersion Relations, Seite 137 bis 151 als Chapter 6 in: Sol Nudelman and S.S. Mitra (Editors) Optical Properties of Solids, Plenum Press, New York 1969; Lib.Congr. No. 68-15008  
 # Eine einführende und sehr klare Darstellung der Dispersionsrelationen. - Das Problem der mangelnden Konvergenz des Integranden mit dem Zähler  $\ln[R(\omega)]$  bei wachsender Frequenz soll gelöst werden durch einen modifizierten Integranden. Letztlich führt diese Einführung jedoch wieder zu der ursprünglichen KKT zurück [vergl. dort Gl. (6.17)]!
- [C13] FRANK STERN, Elementary Theory of the Optical Properties of Solids, p. 299 - 408 in: F. Seitz and D. Turnbull (Editors) Solid State Physics, Volume 15 (1963) Academic Press, New York,  
 # Speziell: Kapitel 20: Phase Shift Disperion Relation, p.333 ff. für die spektrale Reflexion; ausführliche Diskussion, auch der hochenergetischen Extrapolation von  $R(\omega)$ .
- [C14] B. VELICKÝ, The use of the Kramers-Kronig Relations in determining optical constants, Czech. J. Phys. B, vol. 11 (1961), p. 787-798  
 # Darin: KKR bzw. KKT im Rückgriff auf T.S. Moss, Optical Properties of Semiconductors, Butterworth, London, 1959.
- [C15] MANUEL CARDONA and D.L. GREENAWAY, Optical Properties and Band Structure of Group IV-VI and Group V Materials, Phys. Rev., vol.133 (1964, 16 March, Number 6A), p. A1685-A1697  
 # Die für das Integral der KKT angegebene Lösungsformel bei der Extrapolation mit  $R \sim 1/\omega^4$  enthält einen nicht korrekten und auch in der Dimension falschen additiven Term.
- [C16] KRZYSZTOF JEZIERSKI, JAN MISIEWICZ, JANUSZ WNUK, JANUSZ M. PWAŁIKOWSKI { Techn. Universität Wrocław }, Generaltitel: Kramers-Kronig analysis of the optical constants of  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  and  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ,



Part I. Review of calculation methods *Optica Applicata*, vol. 11(1981, No.4), p. 571-597

Part II. Subtractive KK method and some improvement of Leveque method, *Optica Applicata*, vol. 11 (1981, No. 4), p. 599-611

Part III. Improvement of Philipp-Taft method, *Optica Applicata*, vol. 12 (1982, No.1), p. 83-92

Part IV. Analysis of the accuracy of the applied method of calculation, *Optica Applicata*, vol. 12 (1982, No.1), p. 93-105

Part V. Optical constants of  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  and  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , *Optica Applicata*, vol. 12 (1982, No. 1), p. 107-118

# Eine relativ neue Diskussion der KKR-Anwendung auf den komplexen Reflexionsfaktor bzw. auf den experimentell ermittelten Reflexionsgrad zur Bestimmung des Phasenwinkels des Reflexionsfaktors einschließlich der Ergebnisse aus konkreten Berechnungen für  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  und GaAs aus dem Jahr 1981/82.

- [C17] T.G.ARKATOVA, N.M.GOPSHTIN, E.G.MAKAROVA and B.A.MIHAILOV, Determining the optical constants of a Material by means of the Kramers-Kronig relations, *Sov. J.Opt.Technol.*, vol. 48 (1981, 9, Sept), p. 552-562

# Als Review-Artikel enthält die Arbeit Hinweise auf den Literaturstand und diskutiert die mögliche Fehlergröße bei der Anwendung der KKT; die konkreten Ergebnisse in der Anwendung auf  $\text{CaF}_2$ , Germanium, KRS, Wasser und kristallinem Quarz werden ( zum Teil auch graphisch ) dargestellt.

- [C18] FRANZ RUDOLF KEßLER, Phasenlage bei optischer Reflexion, Braunschweig / Düren, April 1998 - unveröffentlicht -

# Interner Bericht, auch zur Vorlage bei der PTB zum dortigen Projekt der Bestimmung der Avogadro-Konstanten auf der Basis einer mittels Interferenzoptik bestimmten Volumens eines Si-Kristalls unter Beistellung der Masse des Volumens und des Atomgewichtes von Si.

- [C19] FRANZ RUDOLF KEßLER, Das inverse Problem der optischen Spektroskopie Kolloquiumsvortrag am 22.1.98 in der PTB - unveröffentlicht -

# Abstract: Optische Reflexions- und Transmissionsspektren können unter bestimmten Bedingungen so ausgewertet werden, daß optische Inhomogenitäten unter der reflektierenden Oberfläche in ihrer Tiefenverteilung bestimmt werden. Voraussetzung ist die Kenntnis der komplexen Optischen Funktion des Materials in Abhängigkeit vom Inhomogenitätsparameter. Der Vortrag diskutiert die Frage der Eindeutigkeit dieser Inversion und stellt Beispiele aus dem IR-Bereich (inhomogene Konzentration freier Ladungsträger) und aus dem UV-Bereich (inhomogene Bandparameter) als Folge inhomogener Dotierung bzw. inhomogener Atomanteile vor. Betrachtete Materialien sind Silizium und das Si-Ge-Mischkristallsystem.

- [C 20] T.S. ROBINSON, *Proc. Phys. B*, vol. 65 (1952), p. 910

# Frühe Anwendung der KKT zur Bestimmung optischer Eigenschaften von Halbleitern.

[C 21] F.C. JAHODA, Phys. Rev., vol. 107 (1957), p.1261

# Frühe zusammenfassende Darstellung der Methodik zur Anwendung der KKT auf den optischen Reflexionsgrad.

[C 22] H.R. PHILLIP and E.A. TAFT, Phys. Rev., vol. 113 (1959), p.1002

# Frühe Anwendung der KKT zur Bestimmung optischer Eigenschaften von Halbleitern.

### **D Monographien, die die Übertragung der KKR auf die Spektralfunktion des komplexen Reflexionsfaktors aufgreifen/darstellen/anwenden in Bezug auf bestimmte Materialien bzw. Meßverfahren**

[D1] DAVID L. GREENAWAY and GUNTHER HARBEKE, Optical Properties and Band Structure of Semiconductors, Pergamon Press, New York, 1968

[D2] M. CARDONA, Modulation Spectroscopy, Academic Press, New York, 1969

[D3] J.N.HODGSON, Optical Absorption and Dispersion in Solids, Chapman and Hall LTD, London, 1970

[D4] FREDERICK WOOTEN, Optical Properties of Solids, Academic Press, New York, 1972

[D5] SOL NUDELMAN and S.S.MITRA (Editors), Optical Properties of Solids, Plenum Press, New York, 1969

[D6] T.S.MOSS, Optical Properties of Semiconductors, Butterworths Scientific Publications, London, 1959

[D7] EDWARD D. PALIK (Editor), Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, New York, 1985

# Meßmethodik und Materialkonstanten sehr vieler Halbleiter und Metalle.

### **E Arbeiten zur Verletzung der KKR bei „räumlicher Dispersion“, Excitonen-einflüssen usw.**

[E1] V.M. AGRANOVICH and V.L.GINZBURG, Crystal Optics with Spatial Dispersion and Excitons, Springer-Berlag, Berlin, 2. Auflage 1984

[E2] M.S. BRODIN, A.F.PRIKHOT'KO and M.S. SOSKIN, On Non-Validity of the Kramers-Kronig-Dispersion Relationships in the Case of Molecular Crystals at Various Temperatures, Optika i Spektrosk., vol. 6 (1959, Jan.), p. 28-32

[E3] V.L.GINZBURG and N.N. MEIMAN, Sov. Phys. JETP, vol.19 (1964), p. 169

[E4] M.I.STRASHNIKOVA, Sov.Phys. Sol. State, vol. 17 (1975), p. 467

### **F Einzelarbeiten zu den optischen Konstanten von Halbleitern ( vornehmlich auch Silizium, Germanium und Diamant) in Verbindung mit der Anwendung der KKT auf die optische Reflexion**

[F1] H.R.PHILIPP und H.EHRENREICH, Optical Properties of Semiconductors, Phys. Rev. (USA), vol. 129 (1963, Febr.15), p. 1550-1560

- [F2] L. HULDT and T. STAFLIN, Optical Constants of Evaporated Films of Zinc Sulphide and Germanium in the Infra-Red, *Optica Acta*, vol. 6 (1959, Jan.), p. 27-36
- [F3] H.R. PHILLIP and E.A. TAFT, Kramers-Kronig Analysis of Reflectance Data for Diamond, *Phys. Rev. (USA)*, vol.136 (1964), p. A1445-A1448
- [F4] FRANZ RUDOLF KEßLER, Die optischen Konstanten der Halbleiter, p. 1 - 92 in: F. Sauter (Herausgeber), *Festkörperprobleme*, vol.2 (1963) Vieweg-Verlag Braunschweig  
# Übersichtsartikel mit Hinweisen auf Meßverfahren, u.a. auch mittels der KKT aus dem Spektrum des Reflexionsgrades.
- [F5] H.R. PHILIPP and E.A. TAFT, Optical Constants of Germanium in the Region 1 to 10 eV, *Phys. Rev.*, vol. 113 (1959, No. 4, Febr. 15), p. 1002-1005
- [F6] HANS-JÜRGEN HAGEMANN, RALPH KLUCKER und ULRICH NIELSEN, On-line Kramers-Kronig-Analyse von Reflexions-, Transmissions- und Absorptionsdaten, DESY-Bericht Nr. F41-73/10, Hamburg, 1973  
# Zur numerischen, d.h. Computer-gestützten KKT wurde beim DESY ein interner Bericht erstellt:  
Kurze Grundlagendiskussion, dann Lösung der Integration auf der Basis einer Reihenentwicklung der komplexen Funktionen:  
DK, Reflexionsfaktor, Brechzahl und Energieverlustfaktor; die hochenergetischen Ausläufer, die der Messung nicht zugänglich sind, werden durch analytische Funktionen, die der Dispersionstheorie entsprechen, dargestellt. Für den Reflexionsgrad  $R$  wird z.B. die Abhängigkeit  $R \sim 1/\omega^4$  angesetzt. - Die Rechnung enthält folgenden Fehler:  
In den Resultatgleichungen auf Seite 29: Gl.(3.30) sowie Gl.(3.31) ist in den eckigen Klammern jeweils im zweiten Summanden der Faktor  $(-x_K)$  nicht enthalten, wie er sich aber unter Verfolgung der Rechenganges bis dahin ergeben würde. Dies kann man leicht erkennen, wenn man die Definition von  $y_n = h(x_n)$  auf Seite 26 zusammen mit der Definition von  $h(x)$  für (3.3b) auf Seite 17 berücksichtigt. - (Im DESY-Bericht ist der Buchstabe  $\omega$  durch  $x$  ersetzt.)  
Der Fehler schleppt sich, ausgehend von der Gl. (3.24) auf Seite 26, weiter bis ins das Endresultat. - Dort ist also der Exponent  $\alpha$  mit dem Faktor  $(-x_K)$  zu multiplizieren, um zum richtigen Resultat zu kommen. Nur dann sind, und das ist ja eine rasche und übergeordnete Kontrolle, die beiden in der eckigen Klammer stehenden Summanden dimensionsgleich, d.h. beide von der Dimension 1/sek.
- [F7] J. HUMLIČEK, M. CARRIGA, M.I. ALONSO, and M. CARDONA, Optical Spectra of  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  Alloys, *J.Appl.Physics*, vol. 65 (1989,7), p.2827
- [F8] D.E.ASPNES and A.A.STUDNA, Dielectric Functions and Optical Parameters of Si, Ge, GeP, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 [eV], *Phys. Rev. B*, vol. 27(1983), p. 985-1009
- [F9] H.R. PHILIPP and H. EHRENREICH, Optical Properties of Semiconductors, *Phys.Rev.*, vol. 129 (1963), p.1550-1560

- [F10] GÜNTHER HARBEKE, Neue Ergebnisse zur Bandstruktur von Halbleitern aus optischen Messungen, Festkörperprobleme, Band 3 (1964), F.Sauter (Herausgeber), Verlag Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig, p.13 - 54  
# Darin zitiert: Energiezustände der Diamanttyp- und Zinkblende-Halbleiter bei Raumtemperatur nach [ F 11 ].
- [F11] J.C.PHILLIPS, Phys.Rev., vol. 133 (1964) A 452  
# Zitiert in [ F10 ].
- [F12] E.Palik (Editor), Handbook of Optical Constants of Solids, vol. I (1985) and vol. II (1991), Academic Press, New York
- [F13] C.D.SALZBERG and JOHN J.VILLA, a) J.Opt.Soc.Am., vol.47 (1957), p.244  
b) J.Opt. Soc. Am., vol.48 (1958), p. 579
- [F14] A.J. MOSES, Optical Materials Properties, Plenum Press, New York, 1971  
# Eine frühe Zusammenstellung von Daten über zahlreiche Substanzen.

### G Sonstige Arbeiten

- [G1] C. H. REINSCH, Smoothing by Spline Functions, Num. Math., vol. 10 (1967), p. 177-183  
# Kubische Spline-Darstellung einschließlich Glättung.
- [G2] FRANZ RUDOLF KEßLER, Modellierung der komplexen optischen Dielektrizitätskonstanten im Spektralbereich der Fundamentalabsorption der Halbleiter vorgestellt am Beispiel der  $\text{Ge}(1-x)\text{Si}(x)$ -Mischkristallreihe, Abh.d.Braunschweigischen Wiss.Ges., vol. 48 (1997), p. 87-132; ISBN 3-88452-150-0.
- [G3] BERGMANN - SCHAEFER, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band III „Optik“, 8. Auflage, 1987, Verlag de Gruyter, Berlin  
# Zur Korrespondenz zwischen dem komplexen Reflexionsfaktor bei senkrechter Inzidenz und den optischen Konstanten der beteiligten Medien s. Seite 521 ff.
- [G4] FRANZ RUDOLF KEßLER, Optische Wirkung von Konzentrationsprofilen freier Ladungsträger in Halbleitern, Abh.Braunschweigischen Wiss. Ges., vol. 36 (1984), p. 45-85; ISBN 3-88452-218-3  
# Optische Inhomogenitäten unter der Oberfläche beeinflussen den komplexen Reflexionsfaktor; entsprechende Berechnungen stützen sich auf Matrizenrechnungen.
- [G5] FRANZ RUDOLF KEßLER, Optics with Gradients of free Carrier Concentration, in: Festkörperprobleme / Advances in Solid State Physics, P. Grosse (Herausgeb.), Vieweg-Verlag, Wiesbaden, 1986, vol. XXVI, p. 277-308
- [G6] Franz Rudolf Keßler, Optische Transformationsmatrix inhomogener dünner Schichten, Abh. d. Braunschweigischen Wiss.Ges., vol. 38 (1986), p. 203-227; ISBN 3-88452-220-5
- [G7] FRANZ RUDOLF KEßLER, Bemerkungen zum inversen Problem der optischen Spektroskopie inhomogener Materie, Abh. Braunschweigischen Wiss. Ges., ISBN 3-88452-228-X vol. 46 ( 1995 ), p. 29-63

- [G8] F. LUKEŠ, Eine neue Methode zur Messung des Reflexionsfaktors (in Russisch), Czech. J. Phys., vol. 9 (1959), p. 118
- [G9] PETER GROSSE, Freie Elektronen in Festkörpern, Springer-Verlag, Berlin, 1979
- [G10] FRANZ RUDOLF KEßLER, Innere Bandübergänge als Absorptionsmechanismus freier Ladungsträger in Halbleitern, Teil I: phys. stat. sol., vol. 5 (1964), p.3 und Teil II: phys.stat.sol., vol. 6 (1964), p. 3.  
 # Die Berechnung der Absorptionsbanden aus Zustandsdichte, Besetzungs- und Übergangswahrscheinlichkeit erlaubt eine Modellierung des dispersiven Einflusses; Materialkonstanten für eine Reihe von Halbleitern.

## H Literatur zum Farbkristall BDH

- [H1] LARS DÄHNE, Supramolekulare Farbstoffsysteme - Struktur und spektroskopische Eigenschaften, Habilitationsschrift, Fach Physikalische Chemie, Freie Universität Berlin, 1997
- [H2] L. DÄHNE, A. HORVATH, and G. WEISER, Influence of aggregation on the optical spectra of a polymethine dye in single crystals, Chem. Physics, vol. 196 (1995), p. 307-316
- [H3] L. DÄHNE, A. HORVATH, and G. WEISER, Optical properties of a streptocyanine dye single crystal with tubelike aggregation: bis(dimethylamino)-heptamethinium tetrafluoroborate  $\text{BHH}^+\text{BF}_4^-$ , Chem. Physics, vol. 178 (1993), p. 449-457
- [H4] L. DÄHNE, Farbenvielfalt aus dem Reagenzglas - Wechselwirkungen in Farbstoffkristallen untersucht, forschung - Mitteilungen der DFG, (1998, Heft 3), p.4-7

## Anhang

### Berechnung des uneigentlichen bestimmten Integrals I(3)

Das Teilintegral

$$I(3) = (\omega_b / \pi) \int_{\omega_{\max}}^{\infty} d\omega * \ln[R(\omega)] / (\omega^2 - \omega_b^2) \quad (\text{IV/8})$$

und dabei:  $\omega_{\max} > \omega_b$

führt mit

$$R(\omega) = R(\omega_{\max}) * (\omega_{\max} / \omega)^\alpha \quad (\text{IV/7})$$

und dabei  $\alpha > 1; \omega_{\max} \leq \omega \leq \infty$

zu

(AI/1)

$$I(3) = \underbrace{(\omega_b / \pi) \ln[R(\omega_{\max})] * \int_{\omega_{\max}}^{\infty} d\omega / (\omega^2 - \omega_b^2)}_A + \underbrace{(\alpha \omega_b) / \pi \int_{\omega_{\max}}^{\infty} \ln(\omega_{\max} / \omega) * d\omega / (\omega^2 - \omega_b^2)}_B$$

Für den Summanden A gilt wegen:

$$\int dx / (x^2 - a^2) = 1/(2a) \ln[(x-a)/(x+a)] \quad \text{für } |x| > a \quad (\text{AI/2})$$

$$A = 1/(2\pi) \ln[R(\omega_{\max})] * \ln[(1+p)/(1-p)] \quad (\text{AI/3})$$

dabei gilt die Definition:  $p = \omega_b / \omega_{\max}$

Wegen der Voraussetzung in (IV/8) gilt stets  $p < 1$ .

Für den Summanden B gilt wegen:

$$\ln(\omega_{\max} / \omega) = \ln[(\omega_{\max} / \omega_b) * (\omega_b / \omega)] = -\ln(p) + \ln(\omega_b / \omega)$$

und mit Gl. (AI/2)

$$B = \underbrace{-\alpha/(2\pi) \ln(p) * \ln[(1+p)/(1-p)]}_{D} + \underbrace{(\alpha\omega_b)/\pi * \int_{\omega_{\max}}^{\infty} \ln(\omega_b/\omega) * d\omega / (\omega^2 - \omega_b^2)}_{C} \quad (\text{AI/4})$$

Für den Summanden C gilt nach einigen Umformungen und nach zwischenzeitlicher Substitution mit

$$\underline{\omega} = \omega_b / \omega \quad \text{und daraus} \quad d\omega = -(1/\omega_b) * \omega^2 * d\underline{\omega}$$

$$C = -(\alpha / \pi) \int_0^p [\ln(\omega) / (\omega^2 - 1)] * d\omega \quad (\text{AI/5})$$

Das Integral in Gl. (AI/5) läßt sich durch partielle Integration lösen. Dabei gilt:

$$\int \ln(x)/(x^2 - 1) = (1/2) \ln(x) * \ln[(1-x)/(1+x)] - \int (1/2) (1/x) \ln[(1-x)/(1+x)] dx \quad (\text{AI/6})$$

Der Integrand in Gl. (AI/6) läßt sich seinerseits als Reihe darstellen, was eine gliedweise Integration ermöglicht und zu dem Resultat führt:

$$\int \ln(x)/(x^2 - 1) = (1/2) \ln(x) * \ln[(1-x)/(1+x)] + \sum_{n=0}^{\infty} x^{(2n+1)}/(2n+1)^2 \quad (\text{AI/7})$$

Angewandt auf das bestimmte Integral in C ergibt sich damit:

$$C = \underbrace{-(\alpha / \pi) \ln(p) * (1/2) * \ln[(1-p)/(1+p)]}_{E} - \underbrace{(\alpha / \pi) \sum_{n=0}^{\infty} p^{(2n+1)}/(2n+1)^2}_{F} \quad (\text{AI/8})$$

Für das Endresultat I(3) hebt sich der Summand E in C gegen den Summanden D in B auf und es bleibt:

$$I(3) = A - F,$$

d.h. es gilt:

$$I(3) = -[1/(2\pi)] \ln[R(\omega_{\max})] * \ln[(1-p)/(1+p)] - (\alpha / \pi) \sum_{n=0}^{\infty} p^{(2n+1)}/(2n+1)^2 \quad (\text{AI/9})$$

Gl. (AI/9) ist mit Gl. (IV/10) identisch, q. e. d.